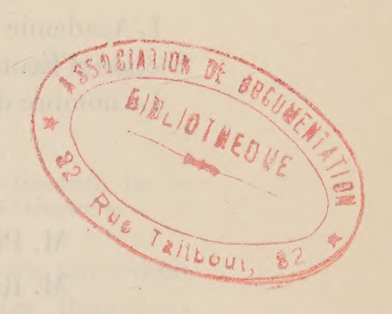
ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 18 MAI 1953.

PRÉSIDENCE DE M. Auguste CHEVALIER.



MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce à l'Académie qu'à l'occasion des fêtes de la Pentecôte, la prochaine séance hebdomadaire aura lieu le mercredi 27 mai au lieu du lundi 25.

M. **Robert Courrier** fait hommage à l'Académie, pour la Bibliothèque de l'Institut, d'une monographie de M. Maurice Marois dont il a écrit la *Préface*. Il s'agit du « *Contrôle hormonal de la ceinture pelvienne* ».

Le relâchement de la symphyse pubienne est particulièrement net chez le Cobaye : dans cette espèce, les os pubiens s'écartent largement à la fin de la gestation pour permettre l'accouchement ; la fermeture s'effectue rapidement après la parturition. Le phénomène est à déterminisme hormonal. Il est de première importance de mettre en relief l'intervention d'une hormone spéciale : la relaxine, dans le mécanisme de l'accouchement. Le relâchement douloureux de la symphyse chez la femme enceinte révèle l'intérêt du problème en pathologie humaine.

M. **Joseph Pérès** fait hommage à l'Académie de son Ouvrage intitulé : *Mécanique générale*.

M. **Selman A. Waksman** adresse deux volumes en hommage à l'Académie : 1° la seconde édition de son Ouvrage intitulé : *The litterature on Streptomycin*, 1944-1952 ; 2° *Neomycin. Nature, formation, isolation and practical application*, écrit en collaboration avec plusieurs auteurs.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section d'Économie rurale en remplacement de M. *Louis Lapicque*, décédé.

Le nombre des votants étant 72, le scrutin donne les résultats suivants :

	Nombre de suffrages.	
	1er tour	2e tour
M. Philibert Guinier	27	43
M. René Fabre	13	10
M. Constantin Levaditi	12	7
M. René Dujarric de La Rivière	11	4
M. André Thomas	6	4
M. Émile Terroine	2	3
M. Eugène Aubel	1	1

M. **Philibert Guinier**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation du Gouvernement de la République.

CORRESPONDANCE.

M. **René Risser** prie l'Académie de considérer comme non avenue, la lettre par laquelle il lui a demandé de le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section des Académiciens libres, par le décès de M. Justin Jolly.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Direction générale des mines et des services géologiques (Lisbonne). *Le Portugal hydrominéral*, par Luiz de Menezes Correa Acciaiuoli. 1er Volume.

2° Robert Stumper. *La vie et l'œuvre d'un grand chimiste, pionnier de la doctrine atomique, Augustin Laurent*.

3° P. Wijdenes. *Noordhoff's Wiskundige Tafels in 5 decimalen* (Tables mathématiques à 5 décimales).

4° Library of Congress (Washington). *Visibility. A bibliography*. Compiled by Morris C. Leikind and Jack Weiner.

5° *Les entretiens de Zurich sur les fondements et la méthode des sciences mathématiques.* 6-9 *décembre* 1938. *Exposés et discussions* publiés par le Président des débats, F. GONSETH.

ALGÈBRE. — *Pseudo-algèbres de Lie.* I. Note de M. **JEAN-CLAUDE HERZ**, présentée par M. Jacques Hadamard.

On définit les pseudo-algèbres de Lie en remplaçant l'axiome de linéarité des algèbres de Lie par un axiome de pseudo-linéarité. Exemples de telles structures.

1. *Définition.* — Soit K un corps quelconque (commutatif ou non) dont nous désignerons les éléments par des lettres grecques minuscules. Rappelons qu'une dérivation D de K est une application de K dans lui-même vérifiant les deux propriétés

$$D(\alpha+\beta)=D\alpha+D\beta, \qquad D(\alpha\beta)=D\,\alpha.\beta+\alpha.D\beta.$$

Soit E un espace vectoriel à gauche sur K, dont nous noterons les éléments par des minuscules ordinaires.

Nous dirons que E est une *pseudo-algèbre de Lie* sur K si E est de plus muni d'une opération notée $\{\ ,\ \}$ (opération « accolade ») vérifiant les axiomes suivants :

I. $\{u, v\}=-\{v, u\}$ (*antisymétrie*);

II. $\{u, v+w\}=\{u, v\}+\{u, w\}$ (*distributivité*);

III. $\{u, \lambda v\}=\lambda\{u, v\}+\alpha v$, α étant un élément de K qui ne dépend que de u et de λ (*pseudo-linéarité*);

IV. $\{u,\{v, w\}\}+\{v,\{w, u\}\}+\{w,\{u, v\}\}=0$ (identité de Jacobi).

La dimension de E sera supposée dans la suite non nulle.

Nous appellerons *sous-pseudo-algèbre de Lie* de E un sous-espace vectoriel de E fermé pour l'opération $\{\ ,\ \}$. Une sous-pseudo-algèbre de Lie de E sera dite *invariante* si elle est permise dans E pour l'opération $\{\ ,\ \}$.

2. *Conséquences immédiates des axiomes.* — *a.* Si K est de caractéristique $\neq 2$, on a $\{u, u\}=0$ (axiome I).

b. $\{u, 0\}=0$ (axiome II).

c. L'axiome III associe à un vecteur u et à un scalaire λ un scalaire α que nous noterons $u\lambda$. E devient ainsi un domaine d'opérateurs *à gauche* pour K. En vertu de l'axiome I, on a la relation plus générale

$$(1) \qquad \{\lambda u, \mu v\}=\mu\lambda\{u, v\}+[(\lambda u)\mu]v-\mu(v\lambda)u.$$

L'opérateur u est une dérivation de K. En effet,

$$\begin{aligned}\{u,(\lambda+\mu)v\}&=\{u, \lambda v+\mu v\}=\{u, \lambda v\}+\{u, \mu v\}\\&=[\lambda\{u, v\}+(u\lambda)v]+[\mu\{u, v\}+(u\mu)v]=(\lambda+\mu)\{u, v\}+(u\lambda+u\mu)v,\end{aligned}$$

d'où

$$u(\lambda+\mu)=u\lambda+u\mu,$$

et

$$\{u, \lambda\mu v\}=\{u, \lambda(\mu v)\}=\lambda\{u, \mu v\}+(u\lambda)\mu v=\lambda[\mu\{u, v\}+(u\mu)v]+(u\lambda)\mu v$$
$$=\lambda\mu\{u, v\}+[\lambda(u\mu)+(u\lambda)\mu]v,$$

d'où

$$u(\lambda\mu)=(u\lambda)\mu+\lambda(u\mu).$$

d. L'axiome IV nous donne la relation entre les dérivations u, v et $\{u, v\}$:

$$\begin{aligned}
o&=\{u, \{v, \lambda w\}\}+\{v, \{\lambda w, u\}\}+\{\lambda w, \{u, v\}\}\\
&=\{u, \lambda\{v, w\}+(v\lambda)w\}+\{v, \lambda\{w, u\}-(u\lambda)w\}+\lambda\{w, \{u, v\}\}-(\{u, v\}\lambda)w\\
&=\lambda\{u, \{v, w\}\}+(u\lambda)\{v, w\}+(v\lambda)\{u, w\}+[u(v\lambda)]w+\lambda\{v, \{w, u\}\}\\
&\quad+(v\lambda)\{w, u\}-(u\lambda)\{v, w\}-[v(u\lambda)]w+\lambda\{w, \{u, v\}\}-(\{u, v\}\lambda)w\\
&=[u(v\lambda)-v(u\lambda)-\{u, v\}\lambda]w,
\end{aligned}$$

d'où

$$\{u, v\}\lambda=u(v\lambda)-v(u\lambda).$$

e. En utilisant les axiomes II et III, on a immédiatement

$$(u+v)\lambda=u\lambda+v\lambda.$$

Il s'ensuit que l'opérateur $u=o$ est la dérivation nulle.

3. *Exemples.* — *a.* Toute *algèbre de Lie* est une pseudo-algèbre de Lie ($\alpha\equiv o$ dans l'axiome III).

b. Si E est l'espace des *dérivations* d'un corps K commutatif, on en fait une pseudo-algèbre de Lie sur K en posant $\{u, v\}=u\circ v-v\circ u$.

c. Si K est un corps de fonctions réelles de deux variables réelles x, y admettant toutes des dérivées appartenant à K, K est espace vectoriel sur lui-même et devient une pseudo-algèbre de Lie quand on pose $\{f, g\}=f'_x g'_y-f'_y g'_x$.

d. Si V est un espace vectoriel sur un corps commutatif K, on appelle [1] *transformation différentielle* de V toute application T de V dans lui-même vérifiant

$$T(x+y)=Tx+Ty,$$
$$T(\alpha x)=\alpha(Tx)+\alpha_T x \qquad (\alpha_T\in K \text{ ne dépendant que de } \alpha \text{ et } T).$$

On voit facilement que l'application $\alpha\to\alpha_T$ est une dérivation de K.

L'ensemble des transformations différentielles de V devient un espace vectoriel E sur K si l'on pose

$$(T+T')x=Tx+T'x \qquad \text{et} \qquad (\lambda T)x=\lambda(Tx),$$

comme on le vérifie aisément.

L'espace E deviendra une pseudo-algèbre de Lie sur K si l'on pose

$$\{T, T'\}=T\circ T'-T'\circ T,$$

(1) N. Jacobson, *Ann. Math.*, 38, 1937, p. 485.

car on vérifie sans peine que la transformation du second membre est une transformation différentielle et que les axiomes I à IV sont remplis.

e. Un corps gauche K, considéré comme espace vectoriel sur lui-même, devient une pseudo-algèbre de Lie $K^\star$ quand on pose $\{\alpha, \beta\} = \alpha\beta - \beta\alpha$.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Contributions à une théorie de la différentiation de fonctions d'intervalle sans hypothèse de Vitali.* Note (*) de M. **Christian Pauc**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Les dérivés à définition ponctuelle intervenant dans la Théorie de Burkill sont remplacés par des intégrants de Radon-Nikodym ou par des dérivés définis « globalement » grâce à la convergence en moyenne.

Cadre de l'étude. — μ : mesure finie, définie sur la σ-algèbre booléenne $\mathfrak{B}$ de sous-ensembles de l'ensemble $R \in \mathfrak{B}$. $\mu^\star$: prolongement complet de μ. $\mathfrak{N}$, $\mathfrak{N}^\star$: familles des ensembles de mesure nulle pour μ et $\mu^\star$ respectivement. $\mathcal{R}$: ensemble de partitions finies $\mathfrak{T}$: $R = J_1 + J_2 + \ldots + J_n + N$ où $N \in \mathfrak{N}$, $J_i \in \mathfrak{B} (i = 1, \ldots, n)$, $\mu(J_i) > 0$. Norme $\nu(\mathfrak{T}) = \max \mu(J_i)$. Si $\mathfrak{T}' : R = \Sigma J'_{i'} + N'$ est une partition de $\mathcal{R}$, $\mathfrak{T}' < \mathfrak{T}$ signifie que tout J_i est inclus dans un $J'_{i'}$. Les ensembles constituant les $\mathcal{R}$-partitions sont appelés « intervalles » et leur famille est représentée par $\mathfrak{J}$. $\mathfrak{B}^0$: σ-algèbre booléenne d'unité R incluant $\mathfrak{J}$ et minimale. μ^0 : prolongement complet de $\mu \mid \mathfrak{B}^0$ (restriction de μ à $\mathfrak{B}^0$). Nous supposons que : (A1) $\mathcal{R}$ est un système dirigé vis-à-vis de la finesse de partition ; (A2) il existe des $\mathcal{R}$-partitions de norme arbitrairement petite. Nous utilisons les notions de la Théorie des fonctions d'intervalle dont la transposition à notre cadre est immédiate ([1]).

I. *Intégrants de Radon-Nikodym liés aux intégrales de partition selon Burkill :*

Théorème I. — *Si la fonction d'intervalle ψ est absolument continue, l'intégrale supérieure de partition β_s et l'intégrale inférieure de partition β_i de ψ selon Burkill peuvent être représentées comme μ^0-intégrales de fonctions f_s et f_i.*

Théorème II. — *Toute fonction additive (au sens fini) ψ de variation bornée peut être représentée d'une manière et d'une seule comme somme d'une fonction additive d'intervalle absolument continue ψ_r et d'une fonction additive ψ_s, singulière selon Saks* ([2]).

Corollaire. — *Il existe une fonction f μ_0-mesurable et μ_0-sommable sur* R *telle que*

$$\psi(J) = \psi_s(J) + (\mu^0\text{-intégrale de } f \text{ sur } J).$$

Définition de ψ_s si $\psi \geq 0$. — Nous posons pour tout $\varepsilon > 0$ et tout J

(*) Séance du 11 mai 1953.

([1]) *Cf.* O. Haupt, *Math. Nachr.*, 8, 1952, p. 93-97.

([2]) *Theory of the Integral*, Varsovie-New York, 1937, p. 93.

$\psi_s^\varepsilon(\mathrm{J}) =$ borne sup. $\psi(\mathfrak{K})$ pour tous les complexes $\mathfrak{K} : (\mathrm{J}_1, \ldots, \mathrm{J}_r)$ tels que $\mathrm{J}_k \subset \mathrm{J} (k = 1, \ldots, r)$, $\mu(\mathrm{J}_1) + \ldots + \mu(\mathrm{J}_r) < \varepsilon$, et définissons $\psi_s(\mathrm{J})$ comme $\lim \psi_s^\varepsilon(\mathrm{J})$ quand $\varepsilon \to 0$.

2. *Fonction d'ensemble μ-singulière dont la restriction à $\mathfrak{J}$ n'est plus singulière.* — I′ : intervalle $[0, 1)$, I″ : intervalle $[-1, 0)$. Les « intervalles » J consistent en deux intervalles « jumeaux » $\mathrm{J} = [u, v) + [u+1, v+1)$ où $-1 \leqq u < v \leqq 0$. La mesure μ est définie sur les boréliens (au sens habituel) B de $\mathrm{I}' + \mathrm{I}'' = [-1, +1)$ par $\mu(\mathrm{B}) =$ mesure borélienne classique de $\mathrm{B}.\mathrm{I}''$, la fonction d'ensemble ψ par $\psi(\mathrm{B}) =$ mesure borélienne classique de $\mathrm{B}.\mathrm{I}'$. ψ est une fonction μ-singulière. $\psi|\mathfrak{J}$ admet partout un $\mathfrak{J}$-dérivé [selon Denjoy (³)] $= 1$ (⁴). $\psi|\mathfrak{J}$ n'est pas singulière selon Saks. Nous pouvons expliquer ce dernier phénomène par la non-adaptation de μ à la prétopologie (⁵). La mesure complète adaptée à la prétopologie (⁵) est ici μ^0 définie sur les lebesguiens « jumeaux » M par $\mu^0(\mathrm{M}) =$ moitié de la mesure lebesguienne. La restriction de ψ aux boréliens « jumeaux » n'est pas μ^0-singulière. Notons que $\mu^\star$ est un prolongement de μ^0 s'en distinguant seulement par une plus grande richesse en ensembles de mesure nulle. $\mathfrak{J}$ est une famille « parfaitement régulière » de Denjoy (³) relativement à μ^0 mais non relativement à $\mu^\star$.

3. L-*dérivé suivant la finesse en partition.* — Pour toute $\mathcal{R}$-partition $\mathfrak{T} : \mathrm{R} = \mathrm{J}_1 + \ldots + \mathrm{J}_n + \mathrm{N}$ et toute fonction d'intervalle ψ, nous désignons par $\mathrm{D}(\psi, \mathfrak{T})$ le $\mathfrak{T}$-dérivé de ψ, c'est-à-dire la fonction définie aux points de R — N par $\mathrm{D}(\psi, \mathfrak{T})(x) = \psi(\mathrm{J}_i)/\mu(\mathrm{J}_i)$, J_i désignant le $\mathfrak{T}$-intervalle contenant x. ψ est dite « L-dérivable » sur R vis-à-vis de $\mathcal{R}$ si la suite des fonctions $\mathrm{D}(\psi, \mathfrak{T})$ dirigée suivant $\mathfrak{T}$, converge vers une limite $\mathrm{D}(\psi)$ dans l'espace $\mathrm{L}(\mu, \mathrm{R})$ (en d'autres termes : « converge en moyenne »). $\mathrm{D}(\psi)$ est dit « L-dérivé » de ψ; il appartient à $\mathrm{L}(\mu^0, \mathrm{R})$.

Théorème III. — *Une condition nécessaire et suffisante pour que la fonction d'intervalle ψ absolument continue soit sommable sur* R *au sens de l'intégrale de partition de Burkill, est que ψ soit* L-*dérivable sur* R (⁶). S'il en est ainsi

$$\beta(\mathrm{J}) = \mu^0\text{-intégrale de } \mathrm{D}(\psi) \text{ sur J}.$$

4. *Intégration et dérivation en finesse de norme.* — Axiome (U) (⁷) : Tout intervalle J est un ouvert **D** vis-à-vis de $\mu^\star$ et de $\mathfrak{J}$ envisagée comme base de Denjoy (ensemble-enveloppe de Denjoy), c'est-à-dire : il existe un $\mathfrak{N}^\star$-ensemble

---

(³) *Amer. J. Math.*, 73, 1951, p. 314-356, en particulier p. 338, 347 et 352.

(⁴) Exemple imaginé par de Possel en vue de présenter ce phénomène. *Cf.* O. Haupt-Ch. Pauc, *Archiv der Math.*, 1, 1948, p. 26.

(⁵) Ch. Pauc, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1242.

(⁶) Le théorème d'existence de la limite en moyenne alors que nous ne pouvons plus affirmer l'existence de la limite ponctuelle presque partout, est à rapprocher du résultat de J. Dieudonné, *Fund. Math.*, 37, 1950, p. 242-248. *Cf.* particulièrement p. 243.

(⁷) O. Haupt-Ch. Pauc, *loc. cit.* en (⁴), p. 25.

$N^\star = \mathbf{N}^\star(J) \subset J$ et pour tout point x de $J - N^\star$ un $\delta(x, J) > 0$ tel que tout intervalle contenant x et de mesure $< \delta(x, J)$ soit inclus dans J.

THÉORÈME IV. — *Sous l'hypothèse supplémentaire* (U), *pour toute fonction* ψ *absolument continue, les notions d'intégrale de Burkill et de* L*-dérivé définies suivant la finesse de partition ou suivant la finesse de norme sont équivalentes.*

5. *Rôle de l'hypothèse de Vitali.* — Si $\mathfrak{J}$ envisagée comme base de Denjoy, possède la Propriété forte de Vitali, le théorème de Différentiation de de Possel [8] permet d'interpréter les intégrants ou L-dérivés intervenant dans les théorèmes I, II, III comme fonctions définies ponctuellement presque partout [9].

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la théorie des défauts relative aux fonctions holomorphes dans le cercle-unité; un nouveau critère de familles normales ou quasi normales.* Note (*) de M. **KING-LAI HIONG**, transmise par M. Paul Montel.

Pour $|f(z)|$, on trouve une limitation en termes finis ne dépendant pas de la seconde valeur initiale. A l'aide d'un lemme de M. Montel, le théorème ainsi établi fournit un critère de normalité et un critère de quasi-normalité d'une famille de fonctions en rapport avec le défaut total de leurs valeurs. Puis une étude faite par considération des défauts à indice réduit donne des résultats analogues et plus précis.

1. Dans sa théorie des défauts relative aux fonctions méromorphes pour $|z| < 1$. M. R. Nevanlinna a donné une inégalité remarquable pouvant fournir pour $T(r)$ une limitation asymptotique [1]. Nous avons en vue, dans le cas des fonctions holomorphes, l'obtention d'une limitation ne dépendant pas de la seconde valeur initiale et valable pour tout l'intérieur du cercle-unité, sauf des points isolés.

2. Par la méthode de M. Borel, nous démontrons le lemme suivant concernant les fonctions croissantes :

LEMME. — *Soient* $U(r)$ *une fonction positive continue non décroissante pour* $0 < r < 1$ *et* $\omega(r)$ *une fonction positive; si, en désignant par* p, α, β, γ *des constantes numériques et en supposant* $p \geqq 0$, $\alpha \geqq 0$, $\beta > 1$, $\gamma > 1$, *on a*

$$(1) \qquad (R - r)^p U(r) < \alpha\omega(r) + \beta \log \frac{1}{R - r} + \gamma \log U(R)$$

([8]) R. DE POSSEL, *J. Math. pur. appl.*, 9e série, 15, 1936, p. 391-409, en particulier p. 407.

([9]) *Cf.* O. HAUPT-G. AUMANN-CH. PAUC, *Integralrechnung*, Berlin (en cours d'impression), **10**.1-**10**.2 où la propriété forte de Vitali est postulée initialement.

(*) Séance du 11 mai 1953.

([1]) R. NEVANLINNA, *Théorème de Picard-Borel*, Paris, 1929, p. 152.

pour $r_0 \leq r < R$, *alors on aura pour* $r \geq r_0$.

$$(1-r)^p U(r) < A\omega(r) + B \log \frac{2}{1-r}, \tag{2}$$

A, B *étant deux constantes numériques.*

3. Nous prenons la seconde inégalité fondamentale de M. R. Nevanlinna et au moyen d'un lemme que nous avons démontré dans un autre travail ([2]), nous éliminons la seconde valeur initiale. L'application du lemme précédent permet d'achever la démonstration de la proposition suivante qui est notre théorème de base :

Soit une fonction holomorphe dans le cercle-unité, ayant pour développement

$$f(z) = c_0 + c_h z^h + \ldots \qquad (c_0,\ c_h \neq 0); \tag{3}$$

on désigne par $a_\nu [\nu = 1, \ldots, n(r, 0)]$ *ses zéros tels que* $|a_\nu| \leq r$ *et l'on décrit de chaque* a_ν *comme centre un cercle* (γ_ν) *de rayon* δ_ν *arbitrairement petit. Si la fonction admet q valeurs déficientes* $\alpha_\lambda (\lambda = 1, \ldots, q)$, *finies distinctes et différentes de* c_0, *telles que le défaut total soit supérieur ou égal à un nombre* $l > 1$, *on a, pour tout point z extérieur aux* (γ_ν) *et tel que* $0 < \delta \leq |z| \leq r < 1$, *l'inégalité*

$$\log|f(z)| < (1-r)^{-3}[H\Omega(c_0, \alpha_\lambda, \delta, \delta_\nu) + K \log 2/(1-r)], \tag{4}$$

où δ *est aussi petit qu'on veut;* H, K *sont des constantes numériques; et*

$$\Omega = \Omega_0 + \log \delta^{-1} + \Sigma \log \delta_\nu^{-1} \quad \text{avec} \quad \Omega_0 = \overset{+}{\log}|c_0| + \overset{+}{\log}|c_0|^{-1} + \overset{+}{\log}|c_0 - \alpha_\lambda|^{-1}. \tag{5}$$

Remarque. — Le cas où $\Sigma\delta(\alpha_\lambda) \geq l > 1$ $(\lambda = 1, 2, \ldots, \infty)$ se ramène au cas précédemment envisagé.

4. A l'aide d'un résultat de M. Montel ([3]) le théorème précédent fournit les critères suivants :

Théorème I. — *Soit une famille de fonctions holomorphes dans le cercle-unité, définies par*

$$f(z) = A + c_h z^h + \ldots \qquad (c_h \neq 0), \tag{6}$$

A *étant un nombre fixe; si les* $f(z)$ *admettent un ensemble (dénombrable) de valeurs déficientes finies distinctes et différentes de* A, *tel que le défaut total dépasse un nombre* $l > 1$, *est normale dans le cercle-unité* ([4]).

Théorème II. — *Toute famille de fonctions holomorphes dans le cercle-unité, définies par un développement de forme* (3), *et telle que les fonctions* $\varphi(z)$ *de l'une*

([2]) Les résultats de ce travail sont contenus dans un Mémoire qui paraîtra aux *Annales de l'École Normale Supérieure*, Paris.

([3]) *Mém. Acad. Belgique*, Cl. de Sc. 2e série, 6, 1922, p. 141.

([4]) Pour les critères donnés dans des précédentes Notes (*Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1322 et 1628) nous pouvons aussi nous débarrasser de l'hypothèse que $A \neq 0, 1$ ou que $f(0) \neq 0, 1$.

de ses familles réduites ([5]) *admettent un ensemble de valeurs déficientes finies distinctes et différentes de* $\varphi(0)=A$ *avec un défaut total* $\geq l > 1$, *est normale dans le cercle-unité.*

THÉORÈME III. — *Toute famille de fonctions holomorphes dans le cercle-unité admettant un ensemble* E *de valeurs distinctes et différentes de* $f(0)$, *tel que le défaut total dépasse un nombre* $l > 1$, *est quasi normale d'ordre*

$$p(r) \leq n(r, \alpha_1) < \left(\frac{1}{1-r}\right)^{1+\varepsilon},$$

où α_1 *est la valeur de* E, *tel que* $N(r, \alpha_1)$ *soit le plus petit des indices* $N(r, \alpha_\lambda)$ $(\lambda = 1, \ldots, q)$ *lorsqu'on choisit* α_λ *dans* E *par la condition* $\sum^{q} \delta(\alpha_\lambda) > l'$ $(1 < l' < l)$.

5. $\overline{N}(r, \alpha)$ désignant l'indice réduit (abréviation i. r.) des zéros de $f-\alpha$, M. R. Nevanlinna a introduit le nombre $\Theta(\alpha) = 1 - \overline{\lim}\, \overline{N}(r, \alpha)/T(r, f)$ ([6]) que nous appelons, pour plus de commodité, *défaut à i. r.* On démontre que $\Theta(\alpha)$ jouit des propriétés qui se rapprochent de celles de $\delta(\alpha)$; une valeur α sera dite *valeur déficiente* à i. r., lorsque $\Theta(\alpha) > 0$.

Par considération des valeurs déficientes à i. r., nous trouvons un théorème analogue au théorème principal du n° 3, avec une inégalité de la même forme dans laquelle seulement Ω est remplacé par

$$\overline{\Omega} = \Omega_0 + \log \delta^{-1} + \sum_{\nu} \log \delta_\nu^{-1} + \sum_{\mu} \log \delta_\mu'^{-1},$$

où δ'_μ désigne le rayon arbitrairement petit du cercle (γ'_μ) décrit de centre a'_μ, a'_μ étant un des zéros de $f'(z)$ compris dans le cercle $|z| = r$.

On trouve des critères de normalité ou de quasi-normalité analogues à ceux qui sont énoncés plus haut.

Les résultats obtenus ici sont plus précis, comme on sait que $\delta(\alpha) \leq \Theta(\alpha)$.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *L'accroissement des moments d'une fonction holomorphe dans un angle.* Note (*) de M. **Ricardo San Juan**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Il n'existe aucune fonction (sauf la constante zéro) bornée et holomorphe dans un angle d'amplitude $\alpha\pi$ dont les moments sur les demi-droites intérieures soient inférieurs à $\Gamma(\alpha' n + 1)$ avec $\alpha' < \alpha$ sauf un facteur exponentiel.

Soit $f(t)$ *une fonction de* $t = re^{\theta i}$ *holomorphe et bornée* $|f(t)| \leq M$ *dans*

([5]) Pour la définition, *voir* Hiong, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1322.

([6]) *Loc. cit.*, p. 98.

(*) Séance du 11 mai 1953.

$|\theta| \leqq \alpha\pi/2$ *telle que*

$$(1) \qquad \mu_n(\theta) = \int_0^\infty |f(t)t^n\,dt| < [C(\delta)]^n\Gamma(\alpha' n + 1) \qquad (n = 0, 1, 2, \ldots)$$

sur toute demi-droite θ *de* $|\theta| \leqq (\alpha\pi/2) - \delta < \alpha\pi/2$, $C(\delta)$ *étant indépendant de* t *et* n. *Quand* $\alpha' < \alpha$, *il en résulte* $f(t) \equiv 0$.

Dans $|\theta| < (\alpha\pi/2) - \delta$ on obtient facilement $|f^{(n)}(t)| < M[|z|\sin\delta']^n$ avec $0 < \delta' < \delta$, au moyen de l'intégrale de Cauchy sur une circonférence de centre t et de rayon $r < |t|\sin\delta'$; il en résulte $|(d/dt)[f(t)t^n]| < M_n(\delta')$ avec $M_n(\delta')$ indépendant de t. Cela permet d'affirmer que (1) entraîne $f(t) = o(t^{-n})$ pour $n = 0, 1, \ldots$ et $t \to \infty$ dans $|\theta| \leqq (\alpha\pi/2) - \delta$ (¹).

La fonction $F(z) = \int_0^\infty f(t)[t+z]^{-1}\,dt$ holomorphe dans le plan coupé peut donc être prolongée analytiquement dans tout un angle d'amplitude $(2+\alpha)\pi$ avec sa part $\alpha\pi$ à gauche double, au moyen de la rotation de la demi-droite d'intégration à l'intérieur de l'angle $|\theta| < \alpha\pi/2$. Il résulte en outre que son développement asymptotique

$$F(z) \sim \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n C_n}{z^{n+1}} \qquad \text{avec} \quad C_n = \int_0^\infty f(t)t^n\,dt \qquad \text{et les bornes} \quad m_n = [C_1(\delta)]^n\Gamma(\alpha' n + 1),$$

$C_1(\delta) > C(\delta)$ est valable dans tout l'angle $2(\pi - \delta) + \alpha\pi$.

D'autre part, le système

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu m_\nu^n = 1 \ (n = 0, 1, 2, \ldots) \qquad \text{avec} \quad \frac{m_{\nu+1}}{m_\nu} > (1 + \nu^{-1})^\tau$$

et $\tau > 2$ a une solution $a_\nu = o(e^{-k\nu})$ avec $0 < k < \pi\cot(\pi/\tau)$ et il en résulte

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} |a_\nu|\, m_\nu^n = O[k^{-\tau n}\,\Gamma(\tau n + 1)] \quad (^2).$$

La fonction

$$F_1(z) = \sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu \int_0^\infty f(t)(m_\nu t + z)^{-1}\,dt = \int_0^\infty \sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu m_\nu^{-1} f(m_\nu^{-1} t)(t+z)^{-1}\,dt$$

a donc le même développement asymptotique que $F(z)$ avec des bornes

$$m'_n = [C_2(\delta)]^n\Gamma[(\alpha' + \tau)n + 1] \qquad (\tau > 2)$$

dans le secteur $2(\pi - \delta) + \alpha\pi$.

Mais quand $\alpha' < \alpha$ ces m'_n vérifient la condition de Watson-Nevanlinna

(¹) R. San Juan, *Lecciones de Analisis Matematico*, 2° curso, 4° Tirage, Madrid, 195, p. 364-369.

(²) R. San Juan, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1841.

dans $2(\pi - \delta) + \alpha\pi$, $|z| > k$ (³) quand on prend $2(\pi - \delta) + \alpha\pi > (\alpha' + \tau)\pi$, c'est-à-dire, en premier lieu $2 < \tau < 2 + \alpha - \alpha'$ et ensuite

$$0 < \delta < (2 + \alpha - \alpha' - \tau)\frac{\pi}{2},$$

et comme les m_n la vérifiant évidemment aussi puisque $2(\pi - \delta) + \alpha\pi > \alpha'\pi$ il en résulte $F(z) \equiv F_1(z)$.

Par conséquent, on a $f(t) = \sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu m_\nu^{-1} f(m_\nu^{-1} t)$; d'où l'on déduit successivement

$$\int_0^t f(\xi)\, d\xi = \Phi(t) = \sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu \Phi(m_\nu^{-1} t),$$

$$\Phi^{(n)}(1) = \sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu m_\nu^{-n} \Phi(m_\nu^{-1}),$$

$$\Phi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Phi^n(1)}{n!}(t-1)^n = \sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu \Phi(m_\nu^{-1}) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(t-1)^n}{n!} m_\nu^{-n} = \sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu \Phi(m_\nu^{-1})\, e^{\frac{t-1}{m_\nu}}.$$

Nous appliquons maintenant la transformation de Laplace et obtenons

$$\mathcal{L}[\Phi(t+1)] = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_\nu \Phi(m_\nu^{-1})\, m_\nu (m_\nu s - 1)^{-1}.$$

Mais le premier membre est une fonction holomorphe dans $R_z > 0$, tandis que le second a un pôle $m_\nu^{-1} > 0$ pour chaque terme non nul. On a donc $\mathcal{L}[\Phi(t+1)] \equiv 0$ pour $Rs > 0$, donc $\Phi(t+1) \equiv 0$, $f(t) \equiv 0$ dans $0 \leq t < +\infty$; et par conséquent dans $|\theta| < (\alpha\pi)/2$.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur la théorie des fonctions méromorphes à caractéristique bornée.* Note de M. **Olli Lehto**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

Un théorème sur l'ensemble des valeurs prises par une fonction méromorphe dans le cercle-unité et à caractéristique bornée. Analogie avec le principe de Phragmen et Lindelöf.

Soit $w = f(z)$ une fonction méromorphe dans le cercle-unité $|z| < 1$ dont la fonction caractéristique $T(r)$ reste bornée pour $r < 1$. Dans ces conditions on sait que l'expression

$$N(r, a) = N\left(r, \frac{1}{f - a}\right) = \int_0^r \frac{n(r, a)}{r}\, dr,$$

(³) G. H. Hardy, *Divergent Series*, Oxford, at the Clarendon Press, 1949, p. 191-194; G. N. Watson, *Phil. Trans. Roy. Soc. London* (A), **211**, 1911, p. 279-313; F. Nevanlinna, *Ann. Acad. Sc. Fennicæ*, **12**, 1919.

$n(r, a)$ désignant le nombre des zéros de $f(z) - a$ dans $|z| \leq r$, reste bornée pour toute valeur $a \neq f(0)$. De plus, $\lim_{z \to e^{i\varphi}} f(z) = f(e^{i\varphi})$ existe pour presque tous les φ, uniformément dans le domaine angulaire $|\arg(1 - ze^{-i\varphi})| \leq \pi/2 - \varepsilon\ (\varepsilon > 0)$,

Considérons la distribution des valeurs d'une fonction $f(z)$, non-constante, méromorphe et à caractéristique bornée dans $|z| < 1$, sous l'hypothèse suivante : *Les limites $w = f(e^{i\varphi})$ appartiennent presque partout à un ensemble fermé Γ dont le complément est non vide et connexe.* D'après un théorème de Nevanlinna et Frostman, Γ est de capacité positive (¹).

Cela étant, nous aurons le théorème suivant, analogue à l'énoncé du principe de Phragmen et Lindelöf : *Il n'y a que deux alternatives : Ou bien la fonction $w = f(z)$ ne prend aucune valeur à l'extérieur de Γ, où bien $w = f(z)$ prend toutes les valeurs à l'extérieur de Γ, sauf peut-être un ensemble de capacité nulle.*

Un tel ensemble exceptionnel peut effectivement exister.

Dans le premier cas l'étude de la distribution des valeurs de $f(z)$ conduit à un problème de *majoration* : Nous aurons, pour toute valeur $a (r < 1)$, l'inégalité (²).

$$N\left(r, \frac{1}{f - a}\right) \leq N\left(r, \frac{1}{\zeta - a}\right),$$

$\zeta(z)$ désignant une fonction qui satisfait à la condition $\zeta(0) = f(0)$ et donne une représentation conforme du cercle $|z| < 1$ sur un sous-domaine de Γ contenant les valeurs de $f(z)$.

Dans le second cas, il s'agit d'un problème de *minoration*. Si le point $w = f(0)$ n'est pas contenu dans Γ, nous aurons l'inégalité

$$N\left(1, \frac{1}{f - a}\right) \geq g[a, f(0), C(\Gamma)],$$

sauf pour un ensemble des valeurs a de capacité nulle au plus. Ici $g[a, f(0), C(\Gamma)]$ désigne la fonction de Green du complément de Γ, correspondant au pôle $w = f(0)$. Ce résultat est le meilleur possible en deux sens. D'une part, si $w = f(z)$ donne la représentation conforme de $|z| < 1$ sur la surface de recouvrement universelle du complément de Γ, l'égalité est valable pour tout a. D'autre part, E étant un ensemble arbitraire de capacité nulle à l'extérieur de Γ, il existe une fonction $f(z)$, satisfaisant aux conditions ci-dessus, pour laquelle

$$N\left(1, \frac{1}{f - a}\right) < g[a, f(0), C(\Gamma)]$$

en chaque point a de E.

(¹) Nevanlinna, *Eindeutige analytische Funktionen*, Berlin, 1936, p. 198.

(²) Littlewood, *Proc. London Match. Soc.*, 1924, p. 481-519; Lehto, *Math. Scand.*, 1953 (à paraître).

Si les points de Γ sont *lacunaires* pour $f(z)$ on obtiendra des résultats assez symétriques. Introduisons la fonction

$$\Phi(a)=\frac{1}{2\pi}\lim_{r\to 1}\int_0^{2\pi} g[f(re^{i\varphi}),\, a,\, C(\Gamma)]\,d\varphi$$

mesurant la convergence moyenne de $f(z)$ vers la valeur a au voisinage de la frontière. Alors, nous aurons la relation invariante

$$\Phi(a)+N(1,\, a)=g[a,\, f(0),\, C(\Gamma)],$$

où l'expression à droite est une fonction du *domaine*, *indépendante* de $f(z)$ sauf de la valeur $f(0)$.

Quant à la grandeur relative de Φ et N, on peut affirmer que $\Phi(a)=0$, à l'exception d'un ensemble de capacité nulle au plus. Cela étant, introduisons « *le défaut* » $\delta(a)$ *de la valeur* a, en posant pour $a\neq f(0)$,

$$\delta(a)=\frac{\Phi(a)}{g[a,\, f(0),\, C(\Gamma)]};$$

la modification pour $a=f(0)$ est évidente. Si l'ensemble Γ coïncide avec $|w|\geqq 1$,

$$w=\left(\frac{z-c}{1-\bar{c}z}\right)^{\alpha} e^{\beta\frac{z+1}{z-1}} \qquad (|c|<1,\ \alpha,\ \beta\geqq 0,\ \alpha=0,\ 1,\ \ldots)$$

donne un exemple d'une fonction pour laquelle $\delta(0)$ prend une valeur donnée quelconque λ, $0\leqq\lambda\leqq 1$, si les paramètres α et β sont convenablement choisis.

CALCUL NUMÉRIQUE. — *Sur une adaptation de la méthode de Graeffe au calcul automatique.* Note (*) de M. **Francis Ceschino**, présentée par M. Joseph Pérès.

Exposé d'une méthode de résolution des équations algébriques, basée sur la transformation de Graeffe, et permettant d'obtenir de façon systématique les valeurs des racines équimodulaires. Cette méthode sera avantageuse à utiliser en calcul automatique lorsque le nombre des racines situées au voisinage d'un cercle de centre origine est supérieur à 2.

La partie la plus délicate du procédé de Graeffe consiste à passer des racines du polynome transformé à celles du polynome primitif. En outre, dans le cas d'un polynome de degré assez élevé ($\geqq 10$), contenant un groupe de racines non largement dispersées, un certain nombre de coefficients disparaissent fréquemment lors des premières transformations, ce qui nuit évidemment à la précision des résultats ([1]).

(*) Séance du 4 mai 1953.

([1]) Olver, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **244**, 1952, p. 385.

Tenant compte des considérations précédentes, nous allons exposer une méthode de calcul qui, quoique moins précise que les méthodes ordinairement employées, a l'avantage de résoudre d'une façon très automatique le problème exposé plus haut : retour des zéros d'une transformée à ceux du polynome donné. Elle a été conçue en vue de son utilisation sur une machine à calculer arithmétique.

Étant donné un polynome $f(x)=\sum_{i=0}^{n}\alpha_i x^{n-i}$ de degré n, à coefficients α_i réels ($\alpha_0=1$) et dont les zéros sont $x_i (i=1, \ldots, n)$, soit

$$x^n+\sum_{i=1}^{n}(a_i+tb_i)x^{n-i}, \tag{1}$$

la $m^{\text{ième}}$ transformée du polynome $f(x+t)$ où t est une quantité réelle dont les puissances supérieures à la première sont considérées comme négligeables ([2]). Supposons que les coefficients a_{p-1} et a_{p+q-1} de cette transformée soient égaux respectivement aux carrés des coefficients correspondants de la transformée précédente. Les relations de Newton nous permettent alors d'écrire les $q+1$ égalités :

$$\frac{a_{p+i}}{a_{p-1}}+t\left(\frac{b_{p+i}}{a_{p-1}}-\frac{a_{p+i}b_{p-1}}{a_{p-1}^2}\right)=\sum_{j<k<\ldots<l}x_{p+j}^{2m}x_{p+k}^{2m}\ldots x_{p+l}^{2m}+2^m t\sum_{k=0}^{q-1}x_{p+k}^{2m-1}\sum_{j<\ldots<l;\neq k}x_{p+j}^{2m}\ldots x_{p+l}^{2m}$$
$$(i=0, \ldots, q-1)$$

qui donnent, par identification, les deux systèmes

$$\frac{a_{p+i}}{a_{p-1}}=\sum x_{p+j}^{2m}\ldots x_{p+l}^{2m} \qquad (i=0, \ldots, q-1) \tag{2}$$

et

$$\frac{b_{p+i}}{a_{p-1}}-\frac{a_{p+i}b_{p-1}}{a_{p-1}^2}=2^m\sum_{k=0}^{q-1}x_{p+k}^{2m-1}\sum_{j<\ldots<l;\neq k}x_{p+j}^{2m}\ldots x_{p+l}^{2m} \qquad (i=0, \ldots, q-1). \tag{3}$$

Si nous posons $X_{p+i}=-x_{p+i}^{2m}$, le groupe des égalités (2) nous amène à résoudre l'équation

$$a_{p-1}X^q-a_pX^{q-1}+\ldots=0, \tag{4}$$

dont les racines X_{p+i}, $(i=0, \ldots, q-1)$ réelles ou imaginaires, ont même module, et qu'on ramène facilement à une équation $G(Z)=0$ de degré m à racines réelles si le polynome (4) contient $2m<q$ racines imaginaires. On appliquera par exemple à $G(Z)=0$ la méthode de Graeffe et l'on en tirera les racines Z_k, d'où les racines X_{p+j} de (4).

Quant au groupe des égalités (3), il nous fournit, compte tenu des résultats

([2]) Brodetsky et Smeal, *Proc. Camb. phil. Soc.*, **22**, 1923, p. 83.

précédents, un système linéaire d'ordre q, en $1/x_{p+i}$, de la forme

$$(5)\qquad \alpha_{p+i} = \sum_{k=0}^{q-1} \frac{X_{p+k}}{x_{p+k}} \sum_{j<\ldots<l;\neq k} X_{p+j} \ldots X_{p+l},$$

qui nous donnera les inverses des racines du polynome primitif. On tirera facilement de (5) les formules connues relatives au cas $q = 2$ [3].

Il est facile de voir que la matrice du système (5) est régulière si les X_{p+i} sont tous différents. Si deux X_{p+i} sont égaux, provenant par exemple de deux racines x_{p+i} réelles opposées, il suffit de considérer un système d'ordre $q - 1$. Finalement, nous aurons déterminé d'une part toutes les racines séparées sur le cercle de module considéré, d'autre part la multiplicité de chacune de ces racines dans le cas où elle est imaginaire, enfin, dans le cas où elle est réelle, le nombre de racines réelles de même module. Le signe de ces dernières sera fixé en utilisant le polynome primitif.

Notons enfin que le procédé évite l'extraction de la racine 2^m qui nous fournirait le module des x_{p+i}. Cet avantage est compensé par une perte de précision. Toutefois, ainsi que nous l'avons signalé au début, dans l'hypothèse d'un polynome de degré élevé la précision est souvent compromise dans le calcul des transformées elles-mêmes.

Il est donc de toute façon indispensable de prolonger le procédé de Graeffe par une méthode d'itération si l'on veut obtenir les x_{p+i} avec une précision suffisante.

CINÉMATIQUE. — *Résolution grapho-mécanique et simultanée des intégrales successives $\int_C y^n x\, dy$ prises le long d'une courbe fermée.* Note (*) de M. **Francis Myard**, présentée par M. Joseph Pérès.

On connaît la solution classique donnée par Amsler à ce problème (pour $n = 0, 1, 2$) qui l'a conduit à réaliser un appareil excellent, mais d'une certaine complexité. L'Auteur va indiquer, ici, une solution différente, et d'obtention immédiate. Et il publiera, ailleurs, l'étude d'un appareil fondé sur ce principe.

Soit la courbe plane C enfermant une surface dont on veut calculer, outre l'aire S, le moment statique M_s et le moment d'inertie M_i par rapport à l'axe Ox.

Soit, dans le plan de figure Oxy, un plan mobile P_1 pouvant tourner autour du point Ω_1 assujetti à se déplacer sur Oy, les rotations élémentaires $d\theta$ de P_1

(3) Sebastiao e Silva, *Atti Accad. Lincei*, 8, n° 1, 1946, p. 335; Bonneau, *La Rech. Aéron.*, n° 25, 1952.

(*) Séance du 11 mai 1953.

étant créées par les déplacements élémentaires dy de Ω_1 (roulement pur, sur la droite fixe Δ, de la circonférence T liée à P_1.) D'où

(1) $$dy = r\,d\theta.$$

Soit, de centre A_1 et rayon R_1, un premier cercle intégrateur C_1 dont le plan mobile demeure, sans cesse, perpendiculaire à Oxy et parallèle à Oy; et dont, en projection, l'axe de pivotement rencontre constamment Ω_1, ce cercle intégrateur C_1 se trouvant mû, rotativement, par P_1 du fait que son contour circonférentiel roule (sans glisser dans son propre plan) contre P_1.

On voit que si l'on assujettit la projection du centre A_1 sur Oxy à décrire la courbe C (de coordonnées courantes x et y), il s'ensuit, aussitôt, pour ce premier cercle intégrateur C_1, des rotations élémentaires dn_1 telles que : $x\,d\theta = R_1\,dn_1$. D'où, d'après (1)

(2) $$x\,dy = r\,R_1\,dn_1.$$

Et par conséquent,

$$\int_C x\,dy = S = \int r\,R_1\,dn_1 = k_1 N_1.$$

Ce début de raisonnement conduisant à l'intégration de l'aire S est déjà connu; et nous avions suggéré, voilà quelque trente ans, un planimètre basé sur ce principe. Mais soit (également, dans le plan de figure) un second plan mobile P_2 pouvant tourner autour du point Ω_2 assujetti à se déplacer sur Ox, les abscisses successives de Ω_2 étant constamment celles de A_1. Et imposons à ce plan pivotant P_2 des rotations sans cesse égales à celles du premier cercle intégrateur C_1 défini ci-dessus — donc, des rotations élémentaires de valeurs dn_1.

Soit, conjugué du second plan P_2, un second cercle intégrateur C_2, de centre A_1 et rayon R_2, fonctionnant, par rapport à P_2, exactement comme C_1 fonctionnait par rapport à P_1 — mais ce second cercle intégrateur C_2 étant en quadrature avec le premier C_1.

La projection de A_2 sur Oxy se confondant, sans cesse, avec celle de A_1 dans la description de C, on peut écrire : $y\,dn_1 = R_2\,dn_2$. D'où, d'après (2)

(3) $$yx\,dy = r\,R_1\,R_2\,dn_2.$$

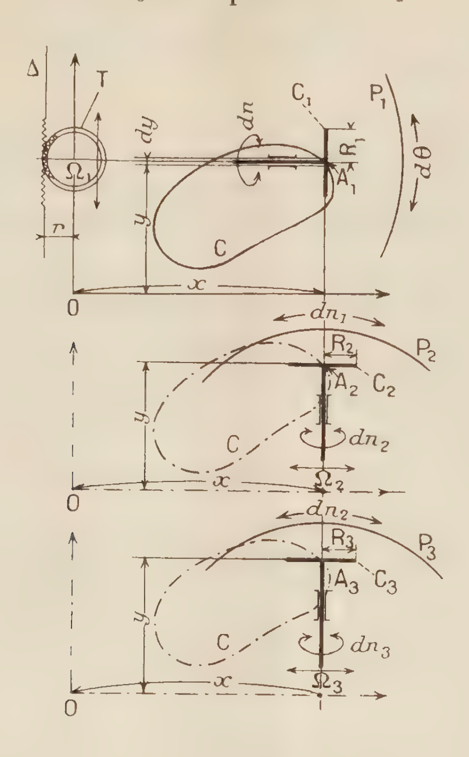
Et, par conséquent :

$$\int_C yx\,dy = M_s = \int r\,R_1\,R_2\,dn_2 = k_2 N_2.$$

Soit, maintenant, un troisième plan mobile P_3 conçu rigoureusement dans le même esprit que P_2; mais auquel, cette fois, on imprime, autour de Ω_3 (confondu avec Ω_2), des rotations constamment égales à celles du second cercle intégrateur C_2, — donc des rotations élémentaires de valeurs dn_2.

Et soit, conjugué du troisième plan P_3, un troisième cercle intégrateur C_3,

de centre A_3 et rayon R_3, fonctionnant, par rapport à P_3, exactement comme C_2 par rapport à P_2 — ce cercle C_3 étant parallèle à C_2.



La projection de A_3 sur Oxy se trouvant, sans cesse, confondue avec celles de A_2 et A_1 dans la description de C, on peut écrire : $y\,dn_2 = R_3\,dn_3$. D'où, d'après (3)

$$y^2 x\,dy = r\,R_1\,R_2\,R_3\,dn_3.$$

Et, par conséquent,

$$\int_C y^2 x\,dy = M_i = \int r\,R_1\,R_2\,R_3\,dn_3 = k_3\,N_3.$$

On constate que les trois intégrales S, M_s, M_i, respectivement proportionnelles à une expression angulaire déterminée, sont simultanément exprimables par trois totalisateurs de tours convenablement gradués.

Et il est clair qu'on pourrait multiplier le nombre des groupes successifs à « plan mobile et cercle intégrateur » ; et, par cette méthode récurrentielle d'intégration, arriver ainsi à :

$$\int_C y^n x\,dy = k_n\,N_n.$$

De même, en posant $x = \text{const.} = a$, on lirait instantanément :

$$\int_{y_0}^{y_1} a y^n\,dy = k_n'[N_{n.1} - N_{n.0}].$$

HYDRODYNAMIQUE. — *Propriétés algébriques des transformations de Reynolds.* Note de Mme **Marie-Louise Dubreil-Jacotin**, présentée par M. Henri Villat.

Nous nous proposons dans cette Note d'étudier l'allure d'une transformation de Reynolds T non régulière. Les conditions dans lesquelles nous nous plaçons, ainsi que les notations, ont été précisées dans une Note antérieure [1] dans laquelle nous avons introduit la notion de régularité d'une transformation de Reynolds.

Nous savons, T étant supposée non régulière, qu'il existe au moins une classe B_β de Θ_T telle que $TC_{B_\beta}=0$, et que ces classes T-annulantes sont l'intersection d'une infinité d'éléments de $\mathfrak{T}(E)$ T-idempotents. Appelons $\mathcal{B}$ la réunion de ces classes et $\mathcal{A}$ le complément de $\mathcal{B}$ dans E, c'est-à-dire la réunion des classes T-idempotentes A_α de Θ_T.

Théorème 1. — *$\mathcal{B}$ est la réunion de deux sous-ensembles disjoints dont l'un, $\mathcal{B}_1$, est* T-*annulant et l'autre, $\mathcal{B}_2$,* T-*idempotent.*

En effet, $\Pi(TC_{\mathcal{B}})$ est une T-partition finie et $TC_{\mathcal{B}}$ est constant sur chaque classe de Θ_T; $TC_{\mathcal{B}}=0$ sur $\mathcal{A}$ car $TC_{\mathcal{A}}=1$ sur $\mathcal{A}$; pour tout $x\in A$, il existe en effet A_α, T-idempotent et classe de Θ_T, tel que $x\in A_\alpha$. De $0\leq C_{A_\alpha}\leq C_{\mathcal{A}}\leq 1$, résulte $TC_{A_\alpha}\leq TC_{\mathcal{A}}\leq 1$, d'où $TC_{\mathcal{A}}=1$ pour $x\in A_\alpha$. On a donc $TC_{\mathcal{B}}=C_{\mathcal{B}}TC_{\mathcal{B}}$, mais on a :

Lemme 1. — *Tout sous-ensemble* X *de* E *tel que* $TC_X=C_X TC_X$ *est la réunion d'un* T-*idempotent et d'un* T-*annulant disjoints.*

On a en effet : $TC_X=(TC_X)^2$ d'où résulte $TC_X=0$ ou 1 pour tout $x\in E$. Soient $X_1\subseteq X$ tel que $TC_X=0$ pour $x\in X_1$ et $X_2(=X-X_1)$ tel que $TC_X=1$ pour $x\in X_2$. Évidemment $TC_{X_i}=0(i=1, 2)$ pour $x\in X_1$. Comme $TC_X=TC_X C_{X_2}$, on a $TC_X=TC_X TC_{X_2}$ d'où $TC_{X_2}=1$ pour $x\in X_2$ et par suite $TC_{X_1}=0$ pour $x\in X_2$.

Théorème 2. — *Les valeurs prises par* T*f ne dépendent pas des valeurs prises par f sur tout sous-ensemble* T-*annulant* X *de* E.

Puisque f ne prend qu'un nombre fini de valeurs, on a $m\leq f\leq M$ sur E, d'où $0\leq f+|m|\leq M+|m|$ et par suite

$$0\leq(f+|m|)C_X\leq(M+|m|)C_X$$

et

$$0\leq T(f+|m|)C_X\leq T(M+|m|)C_X=0.$$

On a donc

$$T(fC_X)+|m|TC_X=T(fC_X)=0$$

ce qui s'énonce :

---

[1] *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1136.

LEMME 2. — *Si* X *est* T-*annulant, la transformée de Reynolds de toute fonction nulle en dehors de* X, *est nulle.*

Le théorème 2 résulte alors de $f = fC_X + fC_{E-X}$, qui entraîne $Tf = T(fC_{E-X})$.

En conclusion, E se décompose en trois sous-ensembles disjoints $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}_1$, $\mathcal{B}_2$ chacun étant décomposé en classes A_α, $B_{\beta*}$, $B_{\beta**}$ par Θ_T telles que :

1° Sur $A_\alpha (\subseteq \mathcal{A})$, la valeur constante de Tf ne dépend que des valeurs prises par f sur A_α;

2° Sur $B_{\beta**}(\subseteq \mathcal{B}_2)$, la valeur constante de Tf ne dépend que des valeurs prises par f sur $\mathcal{B}_2$ sans dépendre des valeurs prises par f sur $B_{\beta**}$ ni sur aucune union T-annulante (en particulier aucune union finie) de classes $B_{\beta**}$.

3° Sur $B_{\beta*} (\subseteq \mathcal{B}_1)$, la valeur constante de Tf ne dépend que des valeurs prises par f sur $\mathcal{A}$ et $\mathcal{B}_2$, sans dépendre des valeurs prises sur $\mathcal{B}_1$, ni sur aucune union T-annulante de classes $B_{\beta**}$ de B_2.

Naturellement, dans le cas extrême où l'on aurait $\mathcal{A} = \emptyset$, on aurait aussi $\mathcal{B}_1 = \emptyset$.

Remarques. — 1° G. Birkhoff ([2]) a appelé T-*réduisant* tout $D \in \mathcal{P}(E)$ tel que $f(x) = 0$ sur D entraîne $Tf(x) = 0$ sur D. Il est donc nécessaire que $TC_{E-D} = C_{E-D}TC_{E-D}$ c'est-à-dire (lemme 1) que $E - D$ soit la réunion d'un T-idempotent A_D et d'un T-annulant B_D disjoints. Inversement, soit D complémentaire de $A_D + B_D$ et f nulle sur D ; on a $f = fC_{A_D} + fC_{B_D}$, d'où $Tf = T(fC_{A_D}) + T(fC_{B_D})$ et (lemme 2) $Tf = T(fC_{A_D}) = T(f.TC_{A_D}) = Tf.C_{A_D}$ et Tf est bien nulle sur D qui est T-réduisant.

$\mathcal{A}$ *est donc* T-*réduisant.*

2° A toute fonction f de l'anneau $\mathfrak{A}$ des fonctions définies sur l'ensemble E considéré, associons $f_{\mathcal{A}}$ définie sur E par $f_{\mathcal{A}} = fC_{\mathcal{A}}$ et f^*, de l'anneau $\mathfrak{A}^*$ des fonctions définies sur $\mathfrak{A}$ et ne prenant qu'un nombre fini de valeurs de $\mathcal{K}$, telle que $f^*(x) = f(x)$ pour $x \in \mathcal{A} \subseteq E$.

Posons $Tf^* = (Tf)^* = (Tf_{\mathcal{A}})^*$, on vérifie sans peine que, dans l'image homomorphe $\mathfrak{A}^*$ de $\mathfrak{A}$, cette application est une transformation de Reynolds régulière. On peut donc énoncer ([3]) :

THÉORÈME 3. — *Si la transformation de Reynolds* T *n'est pas régulière, il existe en général une partie* $\mathcal{A}$ *de* E *telle que* T *soit régulière modulo l'idéal des fonctions nulles sur* $\mathcal{A}$.

([2]) *Moyennes des fonctions bornées* (*Colloque d'Algèbre et de Théorie des Nombres*, C. N. R. S., Paris, 1949, p. 143-153, § 5).

([3]) *Cf.* G. BIRKHOFF, *loc. cit.*, § 11.

MÉCANIQUE CÉLESTE. — *Sur la recherche des solutions périodiques de la troisième sorte.* Note de M. **Jean Grémillard**, présentée par M. Jean Chazy.

On complète, dans la présente Note, le raisonnement par lequel Poincaré recherche les valeurs initiales des éléments osculateurs des trajectoires périodiques de la troisième sorte du problème des trois corps.

1. En étudiant les solutions périodiques de la troisième sorte du problème des trois corps par la méthode de Poincaré, on est amené à rechercher les valeurs des excentricités et des inclinaisons qui rendent maximum ou minimum la valeur moyenne de la fonction perturbatrice, soit R, quand les deux excentricités et les deux inclinaisons sont liées par les deux intégrales des aires

$$(1)\quad f_1 \equiv \Lambda\sqrt{1-e^2}\cos i + \Lambda'\sqrt{1-e'^2}\cos i' - C = 0, \quad f_2 \equiv \Lambda\sqrt{1-e^2}\sin i - \Lambda'\sqrt{1-e'^2}\sin i' = 0$$

C désignant la constante des aires supposée non nulle : les notations que nous employons sont, à quelques variantes près, celles de Poincaré [1]. La recherche des extremum de R est donc un problème d'extremum lié qui se traite par la méthode classique des multiplicateurs de Lagrange, c'est-à-dire se ramène à la recherche des extremum libres de la fonction à deux multiplicateurs k et k'

$$R + kf_1 + k'f_2.$$

Alors qu'on s'attend à voir figurer les deux multiplicateurs de Lagrange k et k' dans les calculs, Poincaré n'en considère qu'un. *Nous nous proposons de démontrer qu'effectivement l'un des deux multiplicateurs de Lagrange est nul.*

2. Les valeurs cherchées de e, e', i, i' sont données par les quatre équations

$$(2)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial R}{\partial e} + k\dfrac{\partial f_1}{\partial e} + k'\dfrac{\partial f_2}{\partial e} = 0, & \dfrac{\partial R}{\partial e'} + k\dfrac{\partial f_1}{\partial e'} + k'\dfrac{\partial f_2}{\partial e'} = 0, \\ \dfrac{\partial R}{\partial i} + k\dfrac{\partial f_1}{\partial i} + k'\dfrac{\partial f_2}{\partial i} = 0, & \dfrac{\partial R}{\partial i'} + k\dfrac{\partial f_1}{\partial i'} + k'\dfrac{\partial f_2}{\partial i'} = 0, \end{cases}$$

jointes aux deux équations (1).

En formant les dérivées partielles de f_1 et f_2, on fait apparaître les relations suivantes :

$$(3)\quad \frac{\partial f_1}{\partial i} - \frac{\partial f_1}{\partial i'} = -f_2 = 0, \qquad \frac{\partial f_2}{\partial i} - \frac{\partial f_2}{\partial i'} = C.$$

On sait d'autre part que R satisfait à l'équation aux dérivées partielles

$$(4)\quad \frac{\partial R}{\partial i} - \frac{\partial R}{\partial i'} = 0.$$

---

[1] *Les méthodes nouvelles de la Mécanique céleste*, **1**, 1892, p. 144-152.

Par soustraction des deux dernières équations (2), et tenant compte de (3) et (4), on obtient

$$k'C = 0, \qquad \text{donc} \quad k' = 0,$$

puisque nous avons supposé la constante des aires non nulle. *On a justifié ainsi les équations formées par Poincaré, où ne figure qu'un seul multiplicateur de Lagrange, k.*

3. L'équation $k'C = 0$ appelle encore les remarques suivantes : si l'on suppose non nul le multiplicateur k', c'est la constante des aires C qui est nulle, et le mouvement est un mouvement plan où les trajectoires sont décrites dans des sens opposés, selon le théorème de Dziobek. S'il existe dans ce cas des solutions périodiques, ce sont des solutions périodiques des deux premières sortes. D'autre part, en considérant les deux intégrales (1), où l'on a supposé nulle la constante des aires, on obtient une démonstration particulièrement simple du théorème de Dziobek, en annulant le déterminant des deux équations $f_1 = 0$, $f_2 = 0$ considérées par rapport aux variables $\Lambda\sqrt{1-e^2}$ et $\Lambda'\sqrt{1-e'^2}$, déterminant qui est égal à $\sin(i+i')$.

4. Nous avons montré précédemment ([2]) que les équations (2) où l'on a fait $k' = 0$, jointes à la première équation (1), admettent pour une certaine valeur de k la solution $i = i' = 0$, et nous avons conclu avec Poincaré que l'on retrouvait ainsi les trajectoires planes de la deuxième sorte, et même de la première sorte dans un cas limite. Mais la résolution de ce système fournit seulement les valeurs initiales des éléments e, e', i, i' et, présentée de cette manière, la démonstration de ce que les trajectoires sont planes est incomplète ; on doit ajouter que, si à l'instant $t = 0$ on a $i = i' = 0$, il résulte que les vecteurs vitesses des deux mouvements osculateurs sont dans le plan invariable de référence. Par suite, si l'on prend par exemple les coordonnées cartésiennes relatives x, y, z, ξ, η, ζ (corps B rapporté au corps A, corps C rapporté au centre de gravité D de A et B), on a $z = 0$, $z' = 0$, $\zeta = 0$, $\zeta' = 0$ pour $t = 0$: donc, si ces conditions initiales sont régulières, on aura $z = 0$, $z' = 0$, $\zeta = 0$, $\zeta' = 0$ quel que soit t, et le mouvement est plan.

ASTRONOMIE. — *Sur deux dispositifs à double image et à grande course pour les mesures micrométriques en Astronomie.* Note de M. **Paul Muller**, présentée par M. André Danjon.

Dans une Note récente ([1]), M. A. Dollfus a décrit un nouveau micromètre astronomique qui fait appel au principe de la double image. La méthode

---

([2]) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 2339 et **236**, 1953, p. 49.

([1]) *Comptes rendus*, **235**, 1953, p. 1477.

en soi présente des avantages notoires, dans la mesure des petits diamètres ou des étoiles doubles, par rapport à la technique habituelle avec les fils d'araignée; et l'échec de la plupart des micromètres à double image proposés jusqu'ici a tenu avant tout à leurs défauts propres, notamment quant à la qualité des images produites.

J'ai donné en 1937 une solution (2) entièrement satisfaisante du problème ainsi posé. L'appareil se prête également à la photométrie différentielle (3) et à quelques autres applications encore (4). Il permet d'atteindre des écartements de l'ordre de 300 μ, soit environ 30 a (si l'on désigne par a la limite de résolution d'un réfracteur de proportions courantes).

Le dispositif de M. Dollfus permet, tout en opérant sur des images pratiquement débarrassées de toutes aberrations, d'étendre les mesures à des diamètres d'environ 500 a.

Il a paru opportun de signaler ici que l'étude théorique des prismes biréfringents entreprise à propos de mon micromètre (5) contenait en germe au moins deux appareils à double image offrant une course déjà sensiblement supérieure à celle de micromètre réalisé en 1937, et tous deux notablement plus simples que celui de M. Dollfus tout en donnant également de très bonnes images. L'un est d'ailleurs construit et en usage depuis 1952, à l'Observatoire de Haute-Provence d'abord où il a été mis en service (6), puis à Strasbourg.

Dans le vieux micromètre de Rochon, le faisceau est divisé par un biréfringent mobile le long de l'axe de la lunette, ce qui permet d'écarter largement les deux images, mais au détriment de leur qualité optique. La raison essentielle paraît en être la suivante.

Le prisme reçoit un faisceau convergent et transmet deux faisceaux dont l'un au moins est dévié (les deux, et en sens contraire, dans le cas d'un prisme de Wollaston); cette déviation est variable avec l'incidence, donc d'un rayon à l'autre dans le faisceau, d'où un défaut de stigmatisme admettant pour plan de symétrie celui de la section principale.

On aperçoit ainsi les deux façons possibles d'éliminer ce défaut :

1° soit employer un prisme dont le dédoublement angulaire soit stationnaire sous l'incidence normale;

2° soit le placer en lumière parallèle.

Les deux solutions sont réalisables dans la pratique.

1° Les prismes à dédoublement stationnaire sont ceux que j'ai appelés « Prismes Γ_0 » et dont j'ai défini les caractéristiques dans le travail cité

(2) *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 961.

(3) *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 981.

(4) *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 929; *Voir* aussi *Journal des Observateurs*, 34, 1951, p. 105 et 35, 1952, p. 83.

(5) *Bull. Astr.*, 14, 1949, p. 230 et suiv.

(6) *Journal des Observateurs*, 35, 1952, p. 177.

plus haut ([7]). L'un d'eux a été taillé et sert actuellement dans un micromètre du type Rochon. Il a 8 mm d'épaisseur et 13 mm de large, soit très sensiblement 30° d'angle; l'axe du cristal (quartz) est dans le premier milieu à 70° de la face d'entrée et à 40° du plan de coupe, tandis que dans le second il est normal au plan de la section principale comme dans un Rochon ou un Wollaston. Son dédoublement angulaire passe par un minimum voisin de 30′ (qui serait celui d'un Rochon de tout près de 45°) pour l'incidence normale. Les images sont nettement meilleures qu'avec un des biréfringents classiques, et l'on peut mesurer dans de très bonnes conditions des écartements de l'ordre du millimètre, soit 100 *a* environ.

2° J'avais calculé dès le début les prismes à dédoublement angulaire nul sous l'incidence normale (Prismes Δ_0), dont l'un est monté depuis 1938 dans mon micromètre, et a équipé par la suite toutes ses répliques. Tant que l'incidence reste petite, le dédoublement angulaire lui est sensiblement proportionnel avec le facteur 1/85 environ; la relation exacte, valable pour des incidences quelconques, a été établie par le calcul et vérifiée par l'expérience. Placé *devant* l'objectif d'une lunette et légèrement incliné sur l'axe optique, il permet donc de séparer notablement les deux images observées dans le plan focal. Ces dernières ne peuvent être affectées que de la seule inégalité chromatique de la biréfringence, puisque chacun des deux faisceaux transmis est parallèle. L'expérience a été faite au laboratoire avec un prisme exceptionnellement gros (57 mm d'arête) et a montré que l'on peut aller sans inconvénient jusqu'à des incidences de 10 à 15°, ce qui sépare les images de plus de 10′. En fait, les prismes couramment réalisés jusqu'ici ne dépassent guère 30 mm d'arête, si bien que l'on devra placer le prisme dans la lunette, probablement entre les deux lentilles d'un véhicule optique rendant le faisceau momentanément parallèle, comme la bilame dans l'interféromètre de M. Danjon par exemple. L'écartement maximum des images s'en trouvera réduit, sans toutefois descendre au dessous d'une limite que j'évalue à 200 *a*.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Nouvelle valeur caractéristique de la floculation d'un sol par un électrolyte.* Note (*) de MM. **Raymond Amiot**, **Yves Doucet** et Mme **Ginette Watelle**, présentée par M. Eugène Darmois.

Au cours de recherches sur la floculation d'un sol électronégatif de chlorure d'argent on a remarqué que la vitesse d'évolution passe par un maximum pour une concentration bien déterminée. Cette concentration est caractéristique de l'agent floculant. Le coefficient d'activité qui lui correspond est toujours voisin de 0,800 quelle que soit la valence du cation, ce qui semble indiquer une influence de l'anion.

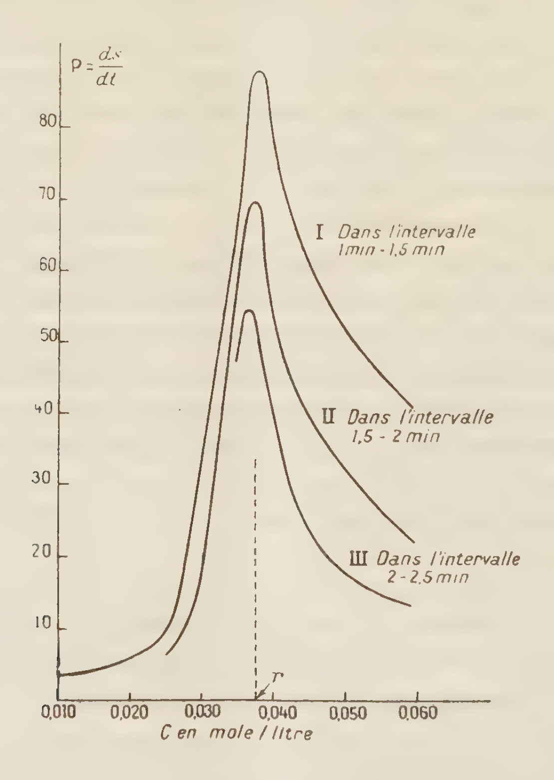
([7]) *Voir* ([5]), p. 240-241; tables p. 255-256.

(*) Séance du 11 mai 1953.

On choisit habituellement comme grandeur susceptible de caractériser la stabilité d'un sol à l'égard d'un électrolyte, la concentration de l'électrolyte qui produit la floculation du sol dans un temps donné.

Au cours de recherches sur la floculation d'un sol électronégatif de chlorure d'argent, nous avons été amenés à caractériser le phénomène grâce à des mesures mettant en jeu, non la floculation proprement dite, mais la *vitesse* d'évolution du sol.

Le sol était préparé en mélangeant volume à volume une solution de NO_3Ag, 0,003 N et une solution de ClK 0,006 N. Malgré la présence de ClK, qui joue un rôle stabilisateur, et l'emploi d'eau bidistillée, le sol évolue spontanément, quoique de manière lente et flocule au bout de 7 h environ. Les électrolytes utilisés étaient des nitrates métalliques. A 20 cm³ du sol, aussitôt après sa formation, on ajoutait 10 cm³ de la solution électrolytique et l'on mesurait, à divers instants t, la densité optique du mélange, à l'aide d'un photocolorimètre Bonet Maury utilisé avec le filtre Wratten n° 12.



Pour diverses valeurs de la concentration C de l'électrolyte dans le mélange, nous avons construit les courbes donnant la variation de la densité optique avec le temps. Ces courbes, qui rendent compte de l'évolution du sol, s'étagent les unes au-dessus des autres dans l'ordre des concentrations croissantes. Elles montrent que la densité δ augmente d'abord rapidement avec t, puis de moins

en moins vite et finit par décroître après avoir atteint une valeur invariable pendant une durée qui dépend de la concentration. D'autre part, les pentes P, dans la région où l'évolution est rapide, n'augmentent pas régulièrement avec C. Cette observation nous a conduit à représenter les variations de P en fonction de C pour diverses valeurs du temps t (1, 1,5 et 2 mn). Nous avons constaté que les courbes ainsi obtenues passent par des maxima dont les abscisses sont sensiblement identiques pour un électrolyte donné. Ci-dessus, à titre d'exemple, le graphique relatif au nitrate de sodium pris comme électrolyte coagulant.

A la vitesse maximum d'évolution du sol, correspond ainsi une valeur bien déterminée Γ de la concentration de l'électrolyte. Cette valeur, qui ne dépend pas de l'instant où l'on mesure la vitesse d'évolution, pourvu que celle-ci soit suffisamment rapide, nous paraît pouvoir être considérée comme une valeur caractéristique du phénomène envisagé. Nous avons d'ailleurs remarqué, qu'avec tous les nitrates utilisés et pris sous les concentrations caractéristiques Γ, la floculation se produit au bout du même temps (7 mn).

Les formules de Debye-Hückel nous permettent de calculer le coefficient d'activité de l'ion actif (cation) et le coefficient d'activité moyen de l'électrolyte coagulateur pour les concentrations caractéristiques.

Électrolyte.	Γ. (mole/l).	f_+.	f_+. (moy.).	$f\pm$.
NO_3Na	0,038	0,809	0,813	0,812
NO_3K	0,035	0,818		0,821
$(NO_3)_2Ba$	0,00295	0,650		0,806
$(NO_3)_2Sr$	0,00306	0,642	0,650	0,801
$(NO_3)_2Cu$	0,00275	0,659		0,812

Ce tableau met en évidence un fait intéressant : pour les deux sels monovalents les concentrations caractéristiques diffèrent de 9 % alors que les coefficients d'activité sont égaux à $\pm$ 0,4 % près. Pour les trois sels bivalents les Γ diffèrent de plus de 10 % alors que les f_+ sont sensiblement égaux.

Mais les valeurs moyennes : 0,813 (cations monovalents) et 0,650 (cations bivalents) diffèrent nettement, ce qui est en contradiction avec la théorie d'Ostwald.

Par contre, le coefficient $f\pm$ a une valeur sensiblement constante et égale à 0,810 quelle que soit la valence du cation, ce qui semblerait indiquer une influence inattendue de l'anion dans le phénomène de floculation.

Des recherches en cours nous permettront d'établir si la concentration caractéristique Γ, qu'il est facile de déterminer grâce à des mesures de densité optique effectuées dans des temps très courts, peut être envisagée pour d'autres sols. Les premiers résultats obtenus avec un sol de sulfure d'arsenic sont, à cet égard, satisfaisants

CHIMIE PHYSIQUE. — *La fréquence de valence* NH *dans le pyrrole et les benzopyrroles.* Note (*) de Mlle **Marie-Louise Josien** et M. **Nelson Fuson**, transmise par M. Paul Pascal.

Nous avons publié récemment ([1]) les résultats d'une étude infrarouge de la fréquence NH dans la série pyrrole, indole, carbazole. La lecture des mémoires de Felton et Clemo, relatifs aux spectrogrammes ultraviolets de plusieurs benzocarbazoles ([2]), ([3]) nous a incités à poursuivre nos recherches; nous avons pu le faire grâce à des échantillons mis à notre disposition par M. Felton.

Résultats expérimentaux. — Les fréquences suivantes se réfèrent à des solutions diluées dans le tétrachlorure de carbone et correspondent à la vibration NH libre ([1]) : 1.2-benzocarbazole, 3484 cm^{-1}; 2.3-benzocarbazole, 3480 cm^{-1}; 3.4-benzocarbazole, 3480 cm^{-1}; 1.2.7.8-dibenzocarbazole, 3482 cm^{-1}; 1.2.5.6-dibenzocarbazole, 3480 cm^{-1}; 3.4.5.6-dibenzocarbazole, 3476 cm^{-1}.

Discussion. — L'examen de ces résultats montre que la diminution de la fréquence de valence NH avec la taille de la molécule se poursuit asymptotiquement dans la série pyrrole (3497), indole (3491), carbazole (3483), 2.3-benzocarbazole (3480). Cet abaissement de la fréquence NH avec la taille de la molécule dont la signification a déjà été discutée ([1]) peut être comparée maintenant avec la diminution de la fréquence CO dans la série cyclopentadiénone (∼ 1738), indone (∼ 1727), fluorénone (1720), 2.3-benzofluorénone (1716) ([4]).

D'autre part, la fréquence NH n'est pas la même pour tous les isomères; elle est fonction de la place occupée par le noyau benzénique supplémentaire : le 1.2-benzocarbazole (3484) a une fréquence nettement plus élevée que le 3.4-benzocarbazole (3480). De même, l'agrandissement de la molécule par addition de deux noyaux benzéniques en 1.2, 7.8 (3482) conduit à une fréquence plus élevée que cette même addition en 3.4, 5.6 (3476). Expérimentalement, il ne nous a pas été possible cependant de distinguer entre les fréquences NH (3480) des isomères 3.4 et 2.3 du benzocarbazole; néanmoins, par analogie avec ce qui se passe dans le cas des benzofluorénones ([4]), on est amené à deviner que l'addition

---

(*) Séance du 11 mai 1953.

([1]) *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 658; Fuson, Josien, Powell et Utterback, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1952, p. 145.

([2]) *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 1658.

([3]) D. G. I. Felton, *Ibid.* 1952, p. 1668.

([4]) M. L. Josien, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1879.

d'un noyau benzénique en 2.3 est un peu moins active que l'addition en 3.4. Les remarques précédentes révèlent une analogie frappante entre la série du pyrrole et la série de la cyclopentadiénone.

Il est intéressant aussi de comparer les résultats infrarouges et ultraviolets; les détails de cette analyse seront publiés ailleurs. Notons seulement dès maintenant que dans le cas des benzocarbazoles comme dans celui des benzofluorénones, les variations de fréquences avec la position du noyau benzénique additionnel, correspondent à des différences dans les spectres ultraviolets : les spectres ultraviolets des isomères 2.3 et 3.4 se ressemblent beaucoup, les spectres ultraviolets des isomères 1.2 sont très différents (2), (3), (5).

Enfin, il est important de souligner que si la variation de fréquence liée à l'effet d'angle concave autour du vibrateur NH ou CO existe dans le cas des dérivés du carbazole comme dans le cas des dérivés de la fluorénone, elle est positive dans le premier cas, négative dans le second. Ce fait est, nous semble-t-il, en faveur de l'explication proposée par Clemo et Felton (2); il ne peut s'agir uniquement d'un effet de liaison hydrogène (5).

THERMOCHIMIE. — *Chaleur dégagée par la réaction de l'oxyde de carbone sur le cæsium.* Note de M. **Ralph Setton**, présentée par M. Louis Hackspill.

La chaleur dégagée par la réaction $nCs + nCO \rightarrow (COCs)_n$ a été déterminée par mesure directe dans un calorimètre différentiel. Le résultat de plusieurs expériences est :

$$-\Delta H_{291} = 37{,}96 \pm 0{,}52 \text{ kcal/at. g. de Cs.}$$

La réaction de l'oxyde de carbone sur les alcalins a donné jusqu'à présent plusieurs types de composés : entre autres, les composés du type $(COM)_n$ obtenus par Joannis dans le cas de Na et K (1) et par Hackspill et Van Altena dans le cas du Cs (2). Joannis avait obtenu ces composés en faisant barboter du CO à travers une solution de l'alcalin dans l'ammoniac liquide, alors que Hackspill et Van Altena faisaient réagir directement le gaz sur le métal solide. La structure

$$\begin{array}{c}M—\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}—\underset{\underset{\displaystyle O}{\|}}{C}—M\end{array}$$

a été attribuée aux trois composés; d'une part, Joannis avait réussi à mettre en évidence la formation de glycollate qui se for-

(5) M. Orchin et R. Friedel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3002.

(1) Joannis, *Comptes rendus*, 116, 1893, p. 1518; 158, 1914, p. 874.

(2) Hackspill et Van Altena, *Combinaison du cæsium avec l'oxyde de carbone et synthèse du glyoxal* (*C. R. du Congrès International de Chimie de Rome*, 1938, Vol. II); *Comptes rendus*, 206, 1938, p. 1818.

mait par action ménagée de la vapeur d'eau sur $(COK)_2$ ou $(CONa)_2$, probablement suivant les réactions

$$\begin{array}{c} M-\underset{\substack{\| \\ O}}{C}-\underset{\substack{\| \\ O}}{C}-M + 2H_2O \rightarrow H-\underset{\substack{\| \\ O}}{C}-\underset{\substack{\| \\ O}}{C}-H + 2MOH \end{array}$$

et

$$CHO-CHO + MOH \rightarrow CH_2OHCOOM$$

et, d'autre part, $(COCs)_n$ avait donné du glyoxal par action de l'acide sulfurique normal. C'est là cependant que s'arrête la similitude, car alors que $(COK)_2$ et $(CONa)_2$ sont très solubles dans l'ammoniac liquide, qu'ils explosent au contact de l'eau, et qu'ils sont très instables à chaud, le composé $(COCs)_2$ est insoluble dans NH_3 liquide, est décomposé sans violence par l'eau, et résiste à une température de 250°.

C'est en vue de déterminer une différence possible entre les deux types de composés que des mesures calorimétriques ont été effectuées sur la réaction de l'oxyde de carbone et du cæsium.

Un tube laboratoire contenant de 0,3 à 0,45 g de métal (soit en moyenne 1/350 at. g. de Cs) disposé en couche mince est immergé dans un calorimètre différentiel constitué par deux vases de Dewar de 500 cm³ de capacité. Un système d'agitation à turbines permet d'homogénéiser rapidement la température de l'o-dichlorobenzène qui sert de liquide calorimétrique du fait de sa faible chaleur spécifique, 0,36 cal/cm³ par degré, et de sa faible tension de vapeur. L'arrivée du CO sur le métal détermine une déviation dans un galvanomètre relié à une série de 10 thermocouples cuivre-constantan, qui est comparée à celle obtenue par apport d'une quantité bien déterminée de chaleur par effet Joule. La sensibilité du galvanomètre permet de déceler 1/1000°, correspondant à 1/3 mm de déviation.

Sur 14 mesures effectuées, 12 ont donné des résultats concordants. La chaleur de réaction à pression constante, à 18° C, est

$$-\Delta H_{291} = 37,96 \pm 0,52 \text{ kcal/at. g. de Cs.}$$

Étant donné qu'un certain doute subsiste encore sur le nombre *n* de la formule $(COCs)_n$, il a été jugé préférable, pour le moment, d'exprimer la chaleur de réaction par rapport à un atome de métal ayant réagi, quitte par la suite à multiplier cette valeur par la valeur de *n* qui aura été déterminée. L'écart quadratique moyen entre tous les résultats concordants est de 0,2 %, et les deux résultats les plus éloignés de la moyenne accusent avec celle-ci environ + 0,5 et — 0,4 % d'écart mais ΔH n'est connu qu'à $\pm$ 1,5 %. Ceci est la somme des erreurs de pesée du métal utilisé, des erreurs de lecture des divers appareils, des erreurs d'étalonnage et des erreurs dues au refroidissement du gaz du fait de sa détente. Cependant, étant donné que les résultats sont bien à l'intérieur de cette limite, il doit y avoir compensation partielle des erreurs.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la mise en évidence, d'une façon visible des charges électriques macroscopiques formées à l'intérieur des solutions dans des régions de discontinuité du champ électrique.* Note (*) de M. **José Lima-de-Faria**, présentée par M. Eugène Darmois.

On décrit une expérience dans laquelle on observe des mobilités anormales des ions MnO_4^- et qui semble s'expliquer par la formation de charges électriques macroscopiques. On montre le rapport de ces expériences avec l'électrolyse par étincelle. Une autre expérience faite avec le bleu de bromophénol ne semble aussi s'expliquer que si l'on fait intervenir la formation des charges.

Nous avons rempli la partie inférieure d'un tube en U avec une solution concentrée de $KMnO_4$ (10^{-1} M). Nous avons ajouté deux colonnes d'eau distillée, et introduit deux électrodes en platine. L'anode était plongée dans la solution et la cathode plongée dans une colonne d'eau, de 13 cm de hauteur. En appliquant aux électrodes une différence de potentiel de 1500V on observe, tout au commencement, la montée de la coloration violette dans la région cathodique. A la fin d'une minute, cette coloration atteint le milieu de la région cathodique. Après 3 mn environ, la coloration commence à descendre peu à peu et finit par disparaître presque entièrement, la région cathodique devenant à nouveau incolore.

Cette montée de la coloration violette, c'est-à-dire des ions MnO_4^-, vers la cathode, montre une mobilité anormale des ions MnO_4^-. Nous supposons que cet effet est provoqué par la charge positive que tout au début les ions K^+ forment en se mouvant rapidement et en grande quantité vers la cathode, cette charge entraînant avec elle quelques ions MnO_4^-. Ce phénomène se passe presque immédiatement après l'application de la différence de potentiel, et par conséquent une explication basée sur des courants de convection provoqués par échauffement ne semble pas s'adapter.

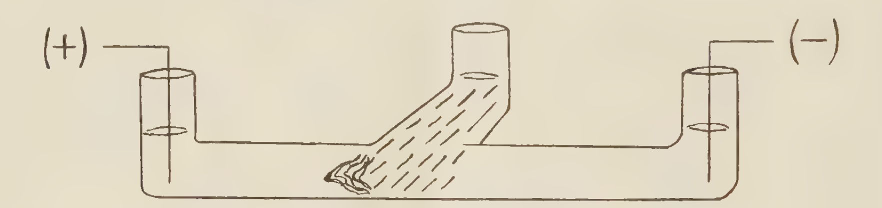
Un rapport paraît pouvoir s'établir entre ces expériences et l'électrolyse par étincelle; il suffit en effet d'imaginer la colonne d'eau remplacée par une colonne d'air. D'après un récent travail de M. Barret [1] la densité de charge près de la surface jouerait un rôle très important dans ces expériences et pourrait être responsable du phénomène de pulvérisation. Nous sommes plutôt enclins à penser que dans le cas de l'étincelle anodique les ions négatifs seraient arrachés par le champ, et que ces ions pourraient entraîner avec eux des ions positifs, comme dans l'expérience décrite antérieurement, et de l'eau, donnant lieu à la pulvérisation. Dans le cas de l'étincelle cathodique les électrons du métal ayant plus de facilité

(*) Séance du 11 mai 1953.

(1) *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 103.

à traverser l'air que les ions positifs de la solution, le courant serait presque totalement transporté par les électrons du métal; on expliquerait ainsi l'absence de pulvérisation dans ce cas (²).

L'expérience suivante ne semble aussi s'expliquer que par la formation de charges : nous avons rempli un tube en T, placé horizontalement avec de l'eau distillée et appliqué à deux extrémités (*figure*) une différence de potentiel de 280 V. Dans l'extrémité de la branche centrale du tube nous avons versé quelques gouttes d'une solution concentrée de bleu de bromophénol (³). Le bleu de bromophénol, d'une couleur de violet rougeâtre, s'écoule dans le tube et en arrivant à la région où le champ électrique agit, il donne du côté anodique un front violet foncé et du côté cathodique un front légèrement jaune.



La charge négative qui se forme du côté anodique correspondrait à un excès d'ions négatifs par rapport aux ions H^+, donc augmentation de la basicité et par conséquent la couleur du front d'écoulement deviendrait d'un violet foncé. Du côté cathodique la charge positive formée correspondrait à un excès d'ions H^+, donc augmentation de l'acidité, et par conséquent la couleur du front d'écoulement deviendrait jaune.

Contrairement à ce que nous avons exposé dans une Note précédente (⁴) nous supposons maintenant que l'accumulation d'ions observée dans certaines expériences (accélération de réactions de précipitation, variations d'intensité de coloration) ne doit pas être attribuée à la présence des charges. Un mécanisme basé sur la différence de vitesse des ions quand ils traversent la région de discontinuité semble pouvoir s'établir (⁵).

(²) L'extraction d'ions de la solution par le champ électrique a déjà été admise, dans le cas des ions H^+, par M. E. Darmois, *J. Phys. Rad.*, **11**, n° **11**, 1950, p. 577.

(³) Cette expérience nous a été suggérée par M. Backes.

(⁴) *Comptes rendus*, **234**, 1952, p. 948.

(⁵) Un mécanisme semblable à celui exposé par M. J. Swyngedauw dans sa Thèse, Paris, 1939.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur des expériences d'électrolyse qui confirment l'inversion du phénomène d'Hittorf.* Note de M[lle] **Suzanne Sernesse**, présentée par M. E. Darmois.

Une étude concernant les variations de concentration aux électrodes dans l'électrolyse a été entreprise par M. L.-H. Collet [1]. Elle fait partie d'un ensemble de recherches sur l'hydratation des ions.

Les premières expériences ont été réalisées par M[lle] Rollet pour l'acide chlorhydrique. L'électrolyse est faite entre électrodes de platine dans un tube en U de grosse section moyenne, dont les deux branches, plus fines, sont pourvues à leur partie inférieure de robinets permettant de recueillir les liquides anodique A et cathodique C.

Nour avons repris ces expériences et avons été amenés à faire quelques remarques sur les défauts de l'appareil dont le plus grave réside dans l'inégalité inévitable des débits des deux robinets.

J'ai utilisé un tube en U, de section constante, ($\Phi = 11$ mm), muni de deux robinets, de même diamètre intérieur, permettant simplement d'isoler les compartiments A et C; ceux-ci sont rendus égaux (6 cm^3) à l'aide de deux repères fixes, l'horizontalité est obtenue, robinets ouverts, par le jeu de trois vis calantes. Les liquides A et C qu'on dosera par alcalimétrie sont prélevés directement de l'appareil à l'aide d'une micropipette étalon. Les électrodes sont constituées par un fil enroulé en spirale. Enfin la température de l'appareil est maintenue constante par immersion de celui-ci dans une cuve remplie d'eau à 18°.

Les différentes solutions ont été très soigneusement préparées à l'aide d'eau bidistillée dans un appareil en silice (conductibilité 10^{-6} mhos). On a pu éliminer les erreurs provenant d'une légère carbonatation du réactif en dosant celui-ci avant chaque expérience. Aux concentrations 10^{-3} N et 10^{-4} N, la méthode alcalimétrique présentant des difficultés à cause du CO_2 de l'atmosphère, on a produit un barbotage d'air ayant traversé une lessive de soude.

Pour chaque solution on fait varier la durée de passage du courant (15 mn, 30 mn, 1 h, 2 h), toujours maintenu constant et l'on opère pour diverses valeurs de celui-ci (de 0,03 mA pour 10^{-4} N à 10 pour 10 N); il faut noter que le champ électrique varie beaucoup avec la concentration de la solution étudiée, mais ceci est nécessaire pour que l'électrolyse soit effectuée dans de bonnes conditions de stabilité.

L'ensemble des résultats est consigné dans le tableau suivant :

---

(1) *J. Chim. Phys.*, **49**, 1952, p. C 69.

Valeurs expérimentales de $\frac{p_A}{p_C}$.

Concentration.	Électrolyte-électrode. ClH—Pt.	SO_4H_2—Pt	ClH—Ag.
10 N	–	+ 1,12 (± 0,5)	–
1 N	+ 2,78 (± 0,5)	− 0,21 (± 0,1)	+ 2,98 (± 1,5)
10^{-1} N	+ 0,10 (± 0,1)	− 0,35 (± 0,1)	+ 4,43 (± 1)
10^{-2} N	− 0,61 (± 0,1)	− 0,41 (± 0,1)	+ 3,64 (± 1)
10^{-3} N	− 0,86 (± 0,1)	− 0,73 (± 0,1)	+ 2,39 (± 1)
10^{-4} N	− 0,92 (± 0,5)	− 1,37 (± 0,5)	+ 2,91 (± 1,5)

Chaque valeur du rapport p_A/p_C est le fruit d'une dizaine de résultats partiels (de 7 à 20) dont on a pris la moyenne arithmétique et pour lesquels on a exprimé l'amplitude maximum de l'erreur possible; en réalité la précision sur le nombre fourni est certainement meilleure. Ces différents résultats partiels pour une même solution ne correspondent pas nécessairement à une durée d'électrolyse ou à un courant identiques. Leur dispersion est du même ordre que l'erreur expérimentale.

J'ai refait d'abord des mesures avec HCl et des électrodes de platine et je retrouve sensiblement les résultats de Mlle Rollet. Cependant, dans ces expériences il existe une réaction secondaire qu'on pourrait être tenté de rendre responsable de l'inversion du phénomène d'Hittorf. On peut objecter en effet qu'à l'anode, il se dégage à la fois Cl_2 et O_2 par suite de l'action de Cl sur l'eau et de la régénération de HCl, le rendement de cette réaction dépendant de la concentration, ces résultats se prêtent difficilement aux calculs.

Nous avons pensé alors à opérer avec des électrodes d'argent. Normalement Cl doit être entièrement capté par la formation de ClAg sur l'anode et la réaction parasite de Cl sur l'eau ne doit plus exister. Les mesures effectuées ont montré que p_A/p_C varie régulièrement avec la concentration. On n'observe pas de changement de signe entre N et 10^{-4}N; celui-ci peut avoir lieu au-delà de 10^{-4}N. La formation d'un voile colloïdal nuit fortement à la propreté et à la précision de l'expérience.

Une électrolyse beaucoup mieux définie est celle de SO_4H_2 entre électrodes de platine. On peut supposer que la réaction de SO_4 sur l'eau est totale avec régénération de SO_4H_2 et indépendante de la concentration. Les manipulations que j'ai effectuées donnent des résultats très nets. p_A/p_C, négatif pour les solutions diluées croît de façon continue et devient positif entre 1N et 10N; il y a donc inversion évidente du phénomène d'Hittorf malgré le rendement de la réaction de SO_4 sur l'eau, indépendant de la concentration.

En résumé, ces expériences quantitatives concernant les variations de p_A/p_C dans l'électrolyse semblent bien confirmer la nouvelle interprétation qui en a été donnée et qui tient compte essentiellement de l'hydratation des ions.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le comportement de certains acides faibles solubles.* Note de M. **Pierre Souchay** et Mlle **Monique Teyssèdre**, présentée par M. Eugène Darmois.

Les acides forts peuvent agir sur les sels d'acides faibles de trois façons différentes :

1° Formation d'ions acides, puis de l'acide lui-même :

$$PO_4^{---} \rightarrow PO_4H^{--} \rightarrow PO_4H_2^{-} \rightarrow PO_4H_3,$$

2° Formation d'ions condensés, à la place des ions acides simples. Très souvent leur condensation croît, au fur et à mesure des additions d'acide fort, jusqu'à précipitation de l'acide insoluble :

$$\underset{}{VO_4^{---}} \rightarrow \underset{\text{Pyrovanadate.}}{V_2O_7\ (IV)} \rightarrow \underset{\text{Métavan.}}{V_3O_9} \rightarrow \underset{\text{Hexavan.}}{HV_6O_{17}} \rightarrow \underset{\text{(insoluble).}}{V_2O_5\,nH_2O}\ (^1)$$

au lieu de :

$$VO_4^{---} \rightarrow VO_4H^{--} \rightarrow VO_3 \qquad \uparrow$$

3° Enfin, il peut arriver que l'acide faible soluble soit lui-même non condensé ; dans ce cas, lors du titrage, la condensation passe par un maximum.

Nous avons étudié ce troisième cas en détail, chez les acides borique, germanique, arsénieux, tellurique,

Exemple :

$$BO_2^{-} \rightarrow B_4O_7 \rightarrow B_5O_8^{-} \rightarrow BO_3H_3.$$

En l'absence des méthodes spectrales (ces systèmes ne présentant pas d'absorption spécifique), les techniques suivantes ont été utilisées : courbes de titrage à dilution variable, cryoscopie en milieu salin, coefficients de partage, polarographie :

a. Dans le cas des borates, l'existence de $B_4O_7^{--}$ et $B_5O_8^{-}$ correspondant aux divers polyborates, a été prouvée.

b. Pour les germanates, l'existence de $Ge_5O_{11}^{--}$ a été confirmée ([2]) et son domaine de stabilité précisé.

c. Pour les arsénites, on a mis en évidence $As_3O_5^{-}$ et prouvé l'inexistence de $HAs_2O_4^{-}$ ([3]).

d. Aux faibles concentrations, ces ions condensés se scindent en donnant

---

([1]) Souchay et Carpéni, *Bull. Soc. Chim. France*, 13, 1946, p. 160.

([2]) Carpéni, *Bull. Soc. Chim. France*, 15, 1948, p. 629 ; Tchakirian et Carpéni, *Comptes rendus*, **226**, 1948, p. 1094.

([3]) Auerbach, *Z. anorg. chem.*, 35, 1903, p. 130 ; Garrett, Holmes et Laubb, *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 1940, p. 2024.

l'acide et l'ion correspondant à la neutralisation normale de cet acide :

$$B_4O_7^{--} + 3H_2O \rightleftharpoons 2BO_3H_3 + 2BO_2^-$$
$$B_5O_8^- + 6H_2O \rightleftharpoons 4BO_3H_3 + BO_2^-.$$

Néanmoins, leur stabilité varie beaucoup avec le système, ainsi $Ge_5O_{11}^{--}$ est stable même aux faibles concentrations (0,02 — 0,04), par contre $As_3O_5^-$ n'apparaît qu'au-dessus de 0,2 ; les polyborates ont des stabilités intermédiaires.

e. Le cas des tellurates est plus complexe. Le tellurate acide TeO_4HNa (ou TeO_6H_5Na) existe en solution en grande partie à l'état d'ions tétracondensés, l'ion non condensé n'apparaît exclusivement qu'aux faibles concentrations. On rapprochera ce comportement de celui des bichromates pour lesquels l'ion condensé $Cr_2O_7^{--}$ se substitue à l'ion CrO_4H^- auquel on devrait normalement s'attendre (¹).

De plus, entre la composition de l'acide et celle de TeO_4HNa, apparaît un autre ion Te_2O_7H .

f. Dans tous ces systèmes, les domaines d'existence des diverses espèces en équilibre ont été précisés en fonction des deux variables :

c, concentration du métalloïde caractéristique (B, Ge, As, Te) et

x, nombre de mol/gr de base ajoutées par mol/gr d'acide au cours de la neutralisation.

Les détails seront exposés par ailleurs.

Il semble donc que l'apparition d'ions condensés, lors de la neutralisation d'acides faibles solubles, soit un phénomène assez fréquent.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle méthode de détermination de la formule de certains hydrates. Application à l'hydrate de bioxyde de chlore.* Note (*) de M. **Michaël Bigorgne**, présentée par M. Louis Hackspill.

Lorsqu'on fait cristalliser un hydrate par refroidissement d'une solution aqueuse d'un corps, il y a diminution de la masse de l'eau liquide, puisqu'une partie se trouve fixée dans les cristaux. On peut déterminer cette diminution, c'est-à-dire établir la formule de l'hydrate, en mesurant la variation de la concentration d'un sel, sans action chimique sur le corps à étudier et après la cristallisation.

J'ai utilisé cette méthode pour déterminer la formule de l'hydrate de bioxyde de chlore, ClO_2.

Ce composé, dangereux à manipuler lorsqu'il est sec, donne par contre, des solutions aqueuses stables qui peuvent être conservées.

(¹) Neuss et Rieman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2238.

(*) Séance du 11 mai 1953.

Par refroidissement d'une solution concentrée vers 0°, des cristaux d'hydrate prennent naissance, comme Millon ([1]) l'a signalé dès 1843. Leur composition est très difficile à déterminer, parce qu'en cherchant à les sécher, on les décompose. Bray ([2]), en 1904, a proposé la formule ClO_2, $8\,H_2O \pm 1\,H_2O$ bien que la moyenne de ses analyses lui ait indiqué un nombre de molécules d'eau sensiblement plus élevé.

Ma méthode s'applique parfaitement à ce cas très spécial d'hydrate de gaz à la condition de faire les dosages avec rigueur et d'observer un certain nombre de précautions pour les prises d'échantillons.

Le sel auxiliaire utilisé était le sulfate de nickel, sans action, à froid, sur le bioxyde de chlore.

On prépare une solution de ce sel dans l'eau et l'on y dissout, par barbotage, le bioxyde gazeux. La solution double est parfaitement homogène; on y dose ClO_2 et Ni, la température étant celle du laboratoire. Puis on refroidit à 0°; une phase solide prend naissance; elle est constituée par de l'hydrate pur et ne renferme pas de nickel.

La phase liquide s'est enrichie en nickel et appauvrie en chlore.

On dose Ni et ClO_2. Il faut prendre garde de ne pas perdre de bioxyde de chlore par volatilisation au cours des prises d'essai. Parmi les précautions à observer, il en est une essentielle, c'est d'éviter toute aspiration et de remplir les pipettes par pression, en filtrant, par exemple, à travers un tissu en nylon, la solution prélevée.

Les calculs relatifs à une expérience sont simples mais assez longs.

La solution d'essai de 20 cm³ à 18° a un poids p :

$$p = m_1 + m_2 + m_3 + m_4 + m_5$$

si l'on convient d'appeler :

m_1 le poids de l'eau libre;

m_2 le poids de l'eau dans les cristaux;

m_3 le poids du ClO_2 en solution;

m_4 le poids du ClO_2 dans les cristaux;

m_5 le poids de $NiSO_4$;

La première analyse de ClO_2 donne $m_3 + m_4$;

La deuxième analyse de ClO_2 donne m_3;

La première analyse de Ni donne m_5;

La deuxième analyse de Ni donne $v = (m_1 + m_3)/d$;

si d est la densité de la solution à 0°, et v son volume; m_2 est obtenu par différence

$$m_2 = p - (m_1 + m_3 + m_4 + m_5).$$

([1]) *Ann. Chim. Phys.*, [3], 7, 1843, p. 308.

([2]) *Z. physik. Chem.*, 54, 1906, p. 575.

La densité à 0° peut se déterminer d'une manière approchée par le calcul à partir de la densité à 18° :

$$d = \frac{p}{20}\left[1 - \frac{\theta}{\theta'}\left(\frac{p - m_3}{20} - 1\right) + 0,001\right] + \frac{\theta_2 - \theta_1}{v}$$

si θ et θ' sont les titres en ClO_2 de la solution à 18° et à 0°, et si θ_2 et θ_1 sont les poids de $NiSO_4$ contenu dans les volumes 20 cm³ et v de la solution à 18°.

La mesure directe de d concorde parfaitement avec celle obtenue par le calcul.

La moyenne des résultats donne la formule ClO_2, 5,92 H_2O, ce qui conduit à admettre comme formule stœchiométrique : ClO_2, 6 H_2O.

En effet le calcul des erreurs commises sur la mesure des titres, des pesées et des volumes montre qu'on doit obtenir une valeur du nombre de molécules d'eau légèrement inférieure à la valeur exacte, principalement en raison de la déconcentration des solutions en ClO_2 (m_3 est connu par défaut).

Ainsi le bioxyde de chlore rentre dans la catégorie des corps gazeux à température ordinaire, qui cristallisent tous avec 6 mol d'eau.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de la bromo-N succinimide sur les éthers vinyliques.* Note (*) de MM. **Raymond Paul** et **Serge Tchelitcheff**, présentée par M. Marcel Delépine.

La bromosuccinimide réagissant sur l'éthyl-3 dihydro-5.6 pyranne en solution dans le tétrachlorure de carbone bouillant ne donne pas de dérivé bromé de substitution, mais seulement un produit d'addition, la (*bromo-3 éthyl-3 tétrahydropyrannyl-2*)-N-*succinimide* (F 132°; $C_{11}H_{16}O_3NBr$, trouvé %, N 4,90; Br 27,95; calculé %, N 4,83; Br 27,6).

```
                                                  CH2—CH2—CBr—C2H5
CH2—CH2—C—C2H5                                    |         |
|       ||          /CO—CH2                       |         |      /CO—CH2
CH2——O——CH    + BrN<    |      →                  CH2——O——CH—N<     |
                    \CO—CH2                                        \CO—CH2
```

Dans le cas du dihydro-5.6 pyranne, le produit d'addition équimoléculaire des deux réactifs n'a pu être isolé à l'état pur; mais si on le traite (1 mol) par l'éthanol absolu (5 mol), il y a échauffement, et l'on obtient finalement, à côté de la succinimide, l'*éthoxy-2 bromo-3 tétrahydropyranne* ($É_{20}$ 98-99°; $C_7H_{13}O_2Br$, trouvé %, Br 39,0; C_2H_5O 21,35; calculé %, Br 38,3; C_2H_5O

(*) Séance du 11 mai 1953.

21,5) provenant sans doute de la réaction

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CHBr \\ |\qquad\qquad\quad | \\ CH_2-O-CH-N\left\langle\begin{array}{l}CO-CH_2\\ \qquad |\\ CO-CH_2\end{array}\right. + C_2H_5OH \end{array}$$

$$\to HN\left\langle\begin{array}{l}CO-CH_2\\ \qquad |\\ CO-CH_2\end{array}\right. + \begin{array}{l}CH_2-CH_2-CHBr\\ |\qquad\qquad\quad |\\ CH_2-O-CH-OC_2H_5\end{array}$$

Dans les mêmes conditions, le dihydro-2.3 furanne réagit d'une façon analogue en donnant (Rdt 29 %) *l'éthoxy-2 bromo-3 tétrahydrofuranne* ($É_{20}$ 79-80°; $C_6H_{11}O_2Br$, trouvé %, C 37,4; H 6,0; C_2H_5O 23,15; calculé %, C 36,9; H 5,65; C_2H_5O 23,07). Selon le même processus l'éther vinyl-éthylique conduit au *bromoacétal* (Rdt 24 %).

$$\begin{array}{l}CH_3\qquad CH_2\\ |\qquad\quad \|\\ CH_2-O-CH\end{array} \xrightarrow{\text{Br—succinimide}} \begin{array}{l}CH_3\qquad CH_2Br\\ |\qquad\quad |\\ CH_2-O-CH-N\end{array}\left\langle\begin{array}{l}CO-CH_2\\ \qquad |\\ CO-CH_2\end{array}\right. \xrightarrow{C_2H_5OH} \begin{array}{l}CH_3\qquad CH_2Br\\ |\qquad\quad |\\ CH_2-O-CH-OC_2H_5\end{array}$$

Il ne faudrait pas conclure toutefois de tout ceci que la bromosuccinimide ne peut donner de dérivés bromés de substitution avec tous les éthers vinyliques.

Lorsqu'on chauffe en effet une solution de bromo-3 dihydro-5.6 γ-pyranne (16 g) dans le tétrachlorure de carbone (100 ml) avec la quantité théorique de bromosuccinimide (18 g) et 0,5 g de peroxyde de benzoyle, il se déclenche une réaction assez vive pour maintenir le mélange à l'ébullition. Après refroidissement, il se dépose de la succinimide (9,8 g) et le filtrat, débarrassé du solvant sous bon vide, laisse une huile rouge (25 g) ne distillant pas sans décomposition; nous considérons qu'il s'agit là non du dibromo-3.4 dihydro-5.6 γ-pyranne (I), mais de son isomère, le dibromo-2.3 dihydro-5.6 α-pyranne (II).

$$\begin{array}{l}CH_2-CH_2-CBr\\ |\qquad\qquad\quad \|\\ CH_2-O-CH\end{array} \to \begin{array}{l}CH_2-CHBr-CBr\\ |\qquad\qquad\quad \|\\ CH_2-O-CH\\ \qquad (I)\end{array} \to \begin{array}{l}CH_2-CH=CBr\\ |\qquad\qquad\quad |\\ CH_2-O-CHBr\\ \qquad (II)\end{array}$$

Nous attribuons également au produit de la réaction de la bromosuccinimide sur le chloro-3 dihydropyranne la constitution du *chloro-3 bromo-2 dihydro-5.6 α-pyranne*

$$\begin{array}{l}CH_2-CH=CCl\\ |\qquad\qquad\quad |\\ CH_2-O-CHBr\\ \qquad (III)\end{array}$$

En effet ces dihalogéno-dihydropyrannes bruts réagissent facilement sur les organomagnésiens en donnant des alcoyl-halogéno-3 dihydropyrannes que le

sodium convertit en alcools non saturés; or ceux-ci par hydrogénation catalytique nous ont donné des *alcools primaires linéaires*.

Ceci est compatible avec la formule (II), mais non avec la formule (I), car dans ce cas on aurait dû avoir un alcool *ramifié* :

$$\begin{array}{l} CH_2-CH_2-CHBr \\ | \qquad\qquad\quad | \\ O——CH{=\!=}CBr \end{array} \xrightarrow{RMgX} \begin{array}{l} CH_2-CH_2-CH-R \\ | \qquad\qquad\quad | \\ O——CH{=\!=}CBr \end{array} \xrightarrow{Na} HO(CH_2)_2-CH\begin{array}{l} \diagup R \\ \diagdown C\equiv CH \end{array}$$

$$\xrightarrow{H_2} HO(CH_2)_2-CH\begin{array}{l} \diagup R \\ \diagdown C_2H_5 \end{array}$$

D'autre part, en réduisant le chloro-bromo-dihydropyranne (III) par $AlLiH_4$, on obtient, non pas le chloro-3 dihydro-5.6 γ-pyranne, mais un isomère qui doit être le *chloro-3 dihydro-5.6 α-pyranne* (É 140-141°; C_5H_7OCl, trouvé %, Cl 30,02; calculé %, Cl 30,0). Ce composé ne fixe pas en effet l'éthanol en présence de ClH, et absorbe 1 mol de chlore en donnant le *trichloro-3.3.4 tétrahydropyranne* ($É_{20}$ 114-116°; $C_5H_7OCl_3$; trouvé %, Cl 56,45; calculé %, Cl 56,2).

On voit donc que dans ces deux cas la bromosuccinimide a bien entraîné une réaction de substitution, mais qui s'est accompagnée d'une transposition allylique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'action de l'acétate mercurique sur l'acide abiétique.* Note (*) de MM. **René Lombard** et **Jean-Paul Baltzinger**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'étude de l'action de l'acétate mercurique sur l'acide abiétique (I) a fait l'objet d'un travail de Rouin [1] qui n'a pu établir la structure du produit obtenu : nous venons combler cette lacune.

En faisant agir l'acétate mercurique sur l'acide abiétique (I) en milieu acétique, Rouin a obtenu [1] avec un rendement de 13 à 18 % un produit cristallisé possédant les caractéristiques suivantes : F 198-200; $[\alpha]_j + 29,8°$ (dans l'alcool), masse moléculaire déduite de l'acidimétrie $M = 349\text{-}352$. L'analyse élémentaire du produit avait conduit Rouin à la formule $C_{20}H_{28}O_4$ que nous avons pu rectifier; d'ailleurs Rouin lui-même a constaté que cette formule à laquelle correspond un poids moléculaire égal à 332 n'est pas en accord avec les données de l'acidimétrie; il était d'autre part très embarassé pour préciser la nature de ce produit, la méthode de Zérévitinoff ne révélant pas de groupe —OH (autre que celui du carboxyle) et les réactifs des cétones ne donnant aucun dérivé caractéristique.

(*) Séance du 11 mai 1953.

[1] *Bull. Inst. Pin*, 1930, p. 155.

Nous avons repris l'expérience de Rouin en la modifiant légèrement : 100 g d'acide abiétique $[\alpha]_j - 85°$, 216 g d'oxyde mercurique et 800 cm³ d'acide acétique glacial sont chauffés pendant 3 h au bain-marie; après refroidissement et filtration, le filtrat est repris par l'éther. Après plusieurs lavages à l'eau, la fraction éthérée est évaporée.

Le résidu est repris par la ligroïne bouillante qui laisse cristalliser au refroidissement l'acide de Rouin; la ligroïne présente l'avantage de ne pas dissoudre les composés mercuriels; le produit obtenu (Rdt 15-20 % ; F 203-204°, $[\alpha]_j + 30°$) est très pur. Il donne sous l'action d'une solution éthérée de diazométhane un ester méthylique (F 166-167°; $[\alpha]_j + 26°$) dont l'analyse élémentaire conduit à la formule $C_{23}H_{32}O_4$ à laquelle correspond, pour l'acide de Rouin, la formule $C_{22}H_{30}O_4$ qui est confirmée par acidimétrie (masse moléculaire trouvée 357,2, calculée pour $C_{22}H_{30}O_4$ 358,5).

D'autre part l'étude du produit de Rouin montre que c'est l'acétate d'un acide-alcool : sa pyrogénation donne lieu à un dégagement d'acide acétique et sa saponification donne de l'acétate de sodium caractérisé par sa réaction avec le chlorure ferrique. L'acide-alcool correspondant au produit de Rouin a été obtenu en saponifiant celui-ci et en acidulant la liqueur d'attaque; l'acide-alcool (F 187-188°; $[\alpha]_j + 6°$) donne un ester méthylique cristallisé (F 110-111°; $[\alpha]_j + 18°$); on prévoit pour l'acide-alcool la formule $C_{20}H_{28}O_3$ qui est confirmée par acidimétrie (masse moléculaire trouvée 317,7, calculée pour $C_{20}H_{28}O_3$ 316,4).

La structure de l'acide-alcool résulte de son oxydation chromique qui conduit à la cétone de Pratt, $C_{20}H_{26}O_3$ (II), que cet auteur obtenait en oxydant l'acide déhydroabiétique par l'anhydride chromique [2] : l'acide-alcool ne peut être que l'alcool secondaire (III) correspondant à la cétone de Pratt.

0,5 g de l'acide-alcool sont dissous dans une solution à 1 % d'anhydride chromique dans l'acide acétique; la solution est portée pendant 5 à 10 mn à 40°, puis le produit résultant de l'oxydation est précipité par l'eau, repris à l'éther, purifié en passant par le sel de pipéridine et enfin converti en oxime : le spectre d'absorption de la lumière ultraviolette montre que cette oxime est identique à l'oxime de la cétone de Pratt.

CO_2H (9) — CO_2H O — CO_2H H OH

(I) Acide abiétique.

(II) Cétone de Pratt.

(III) Acide-alcool correspondant au produit de Rouin.

[2] Pratt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 3805.

Enfin l'analyse élémentaire de l'ester méthylique (F 110-111°; $[\alpha]_j + 18°$) de l'acide-alcool montre que sa formule est $C_{22}H_{32}O_3$, d'où il résulte que le diazométhane a non seulement estérifié la fonction acide, mais encore éthérifié la fonction alcool; ce dernier phénomène est assez caractéristique des alcools aromatiques (l'alcool benzylique par exemple).

Conclusion. — L'oxydation de l'acide abiétique par l'acétate mercurique dans l'acide acétique donne l'acétate de l'acide-alcool (III) c'est-à-dire provoque à la fois l'aromatisation de l'acide abiétique et son oxydation au niveau du carbone 9 qui apparaît, ici comme dans la plupart des réactions de l'acide abiétique, un point d'attaque privilégié.

Un Mémoire détaillé paraîtra dans un autre périodique.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur de nouveaux acides ortho-toluiques substitués et leurs esters méthyliques.* Note de M. **Daniel Peltier**, présentée par M. Marcel Delépine.

Dans une récente Note [1], nous avons indiqué la préparation de certains acides ortho-toluiques, substitués par des groupements NO_2, NH_2, $NHCOCH_3$ ou CN, et de leurs esters méthyliques. Poursuivant notre étude, nous avons préparé les corps suivants :

1° *Dérivés aminés.* — Seuls les esters méthyliques aminés en 3 et 5 n'avaient pas été préparés : nous les avons obtenus par réduction des esters nitrés [2] correspondants par le chlorure stanneux. L'amino-3 méthyl-2 benzoate de méthyle ($C_9H_{11}O_2N$) est une huile qui distille à 158-160° sous 14 mm. L'amino-5 méthyl-2 benzoate de méthyle ($C_9H_{11}O_2N$), après purification par distillation, fond à 40°.

2° *Dérivés acétaminés.* — L'action de l'anhydride acétique sur ces composés conduit à l'acétamino-3 méthyl-2 benzoate de méthyle ($C_{11}H_{13}O_3N$, F 108°) et à l'acétamino-5 méthyl-2 benzoate de méthyle ($C_{11}H_{13}O_3N$, F 120°).

3° *Dérivés cyanés.* — Le cyano-3 méthyl-2 benzoate de méthyle ($C_{10}H_9O_2N$, F 78°) est obtenu par action de l'alcool méthylique légèrement sulfurique sur l'acide correspondant [1].

Nous avons déjà signalé l'impossibilité d'obtenir l'acide cyano-6 méthyl-2 benzoïque par la méthode au cyanure cuivreux appliquée à l'acide amino-6. Par contre, nous avions pu préparer son ester méthylique [1] : la saponification de cet ester conduit à un mélange essentiellement constitué d'acide méthyl-3 ortho-phtalique ($C_9H_8O_4$, F 156° av. déc.) [3], et d'une très petite quantité

(1) D. Peltier, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1660.

(2) L. Van Scherpenzeel, *Rev. Trav. Chim. Pays-Bas*, **20**, 1901, p. 168.

(3) V. Jürgens, *Ber. Chem. Gesells.*, **40**, 1907, p. 4413.

d'acide (F 119°), qui semble être l'acide cyano-6 méthyl-2 benzoïque cherché ($C_9H_7O_2N$).

4° *Dérivés hydroxy*. — Nous avons obtenu, par diazotation à 0° des acides amino-3 et amino-5 ([1]), puis chauffage rapide à l'ébullition de la solution, les acides hydroxy-3 méthyl-2 benzoïque ($C_8H_8O_3$, F 141°) et hydroxy-5 méthyl-2 benzoïque ($C_8H_8O_3$, F 185°). Baudisch et Perkin ([4]), ([5]), les obtiennent à partir d'acides naphtalènesulfoniques et donnent respectivement (F 141,5-142°) et (F 183°).

L'hydroxy-6 méthyl-2 benzoate de méthyle ($C_9H_{10}O_3$, F 32°), inconnu jusqu'ici, se prépare de la même façon à partir de l'amino-6 méthyl-2 benzoate de méthyle ([1]).

5° *Dérivés méthoxy*. — Nous avons préparé, à partir du sel disodique de l'acide hydroxy-5, l'acide méthoxy-5 méthyl-2 benzoïque par action du sulfate neutre de méthyle comme l'indique Charlesworth ([6]). Son estérification par l'alcool méthylique conduit au méthoxy-5 méthyl-2 benzoate de méthyle ($C_{10}H_{12}O_3$), non signalé, qui distille à 132-135° sous 17 mm.

L'action du sulfate neutre de méthyle sur la solution sodique de l'ester méthylique de l'acide hydroxy-6 permet d'obtenir l'ester méthoxy-6, huileux, que l'on saponifie par la soude alcoolique en acide méthoxy-6 méthyl-2 benzoïque ($C_9H_{10}O_3$, F 141-142°). Chuit et Bolsing ([7]), par une autre méthode, trouvent F 139°.

6° *Dérivés éthoxy*. — Le sulfate neutre d'éthyle, réagissant sur le sel disodique de l'acide hydroxy-5, donne un ester huileux que l'on saponifie par la soude alcoolique en acide éthoxy-5 méthyl-2 benzoïque ($C_{10}H_{12}O_3$, F 95°).

7° *Dérivés chlorés*. — La méthode au chlorure cuivreux, appliquée aux acides aminés correspondants ([1]) permet d'obtenir aisément : l'acide chloro-3 méthyl-2 benzoïque ($C_8H_7O_2Cl$, F 163°), l'acide chloro-4 méthyl-2 benzoïque ($C_8H_7O_2Cl$, F 170°) et l'acide chloro-5 méthyl-2 benzoïque ($C_8H_7O_2Cl$, F 173°). Claus et Bayer ([8]), par d'autres méthodes, obtiennent respectivement pour ces acides F 156°, F 170°, F 130°. Ce dernier point de fusion est manifestement erroné : d'ailleurs, De Diesbach et Dobbelmann ([9]) à partir du nitrile chloro-5, trouvent F 168°.

Le chloro-5 méthyl-2 benzoate de méthyle ($C_9H_9O_2Cl$), préparé par estérification de l'acide, fond à 30-31°.

Le chloro-6 méthyl-2 benzoate de méthyle, obtenu à partir de l'ester amino-6

([4]) *J. Chem. Soc.*, 1909, p. 1885.
([5]) O. Baudisch, G. S. Hibbert et W. H. Perkin, *J. Chem. Soc.*, 1909, p. 1875.
([6]) *Can. J. Research*, **23** B, 1945, p. 17-25.
([7]) *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, **35**, 1906, p. 142.
([8]) *Ann. der Chem.*, **274**, 1893, p. 306-310.
([9]) *Helv. Chem. Act.*, **14**, 1931, p. 369-378.

par la méthode au chlorure cuivreux, est une huile qui distille à 120° sous 24 mm ($C_9H_9O_2Cl$).

8° *Dérivés bromés.* — En appliquant la méthode au bromure cuivreux à l'acide-amino-5, on obtient l'acide bromo-5 méthyl-2 benzoïque ($C_8H_7O_2Br$, F 170°). Ce point de fusion est identique à celui trouvé de deux autres façons par Keuning et Evenhuis [10].

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les produits du type benzylidène* bis *acétylacétanilide*. Note de M. **Paul Pastour**, présentée par M. Marcel Delépine.

Nous avons déjà signalé [1] que l'acétylacétanilide et ses dérivés o et *p* méthylés se condensent avec les aldéhydes aromatiques. Dans ce qui suit nous allons nous occuper des composés de condensation trimoléculaires, plus particulièrement de ceux dérivés de l'aldéhyde benzoïque.

On chauffe au réfrigérant à reflux une solution dans l'alcool à 96° de deux moles d'acétylacétanilide (ou de ses dérivés) avec un mole d'aldéhyde benzoïque en présence d'une trace de pipéridine. Le mélange réactionnel se prend en masse au bout d'un temps assez court : de l'ordre d'une demi-heure pour l'acétylacétanilide et son dérivé paraméthylé, de quelques minutes seulement pour l'acétylacéto *o*-toluidide. On isole par essorage le solide qui s'est formé.

Toutes purifications faites on constate qu'il s'agit dans chaque cas d'un produit de condensation trimoléculaire de formule brute

$$C_6H_5-CH=\left[CH\begin{matrix}\diagup CO-CH_3\\ \diagdown CO-NH-C_6H_4-R\end{matrix}\right]_2$$

R = H dans le cas de l'acétylacétanilide, CH_3 dans le cas de ses dérivés ortho et paraméthylés.

Quels qu'aient été nos essais, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence plus d'une fonction cétone dans ces composés. Nous avons obtenu une monophénylhydrazone, une monosemicarbazone, une monoxime alors que nous avons toujours fait réagir deux moles des réactifs correspondants avec une du composé étudié.

L'action de la phénylhydrazine est caractéristique : on met en suspension dans l'alcool une mole du produit de condensation, on chauffe jusqu'à l'ébullition et l'on ajoute alors deux moles de phénylhydrazine; rapidement, tout passe en solution. Une trace d'acide acétique provoque la précipitation pratiquement instantanée de la monophénylhydrazone.

Ces faits conduisent à attribuer aux produits de condensation obtenus une

---

[10] *Rev. Trav. Chim. Pays-Bas*, 54, 1935, p. 73-75.

[1] *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 576.

formule cyclique qui en fait des dérivés d'une phénylcyclohexanolone, soit

```
R—C6H4—NH—CO         O
          |           ||
          CH          C
C6H5—CH<6  5 ———— 4  3>CH2    (I)   R = H
          1  ———— 2           (II)  R = CH3 en ortho
          CH          C       (III) R = CH3 en para
          |          / \
R—C6H4—NH—CO      CH3   OH
```

(I) *Phényl-6 méthyl-2 dianilide-1.5 cyclohexanol-2 one-4.* — $C_{27}H_{26}O_4N_2$. Fines aiguilles incolores. F 228° C avec décomposition. Halochromie rose pâle dans l'acide sulfurique concentré. Donne à chaud une coloration vert foncé avec le chlorure ferrique.

(II) *Phényl-6 méthyl-2 di-o-toluidide-1.5 cyclohexanol-2 one-4.* — $C_{29}H_{30}O_4N_2$. Fines aiguilles incolores d'aspect feutré. F 228° C. Halochromie identique au précédent.

(III) *Phényl-6 méthyl-2 di-p-toluidide-1.5 cyclohexanol-2 one-4.* — $C_{29}H_{30}O_4N_2$. Très belles lamelles hexagonales incolores contenant une molécule d'alcool de cristallisation. F 228° C. Mêmes remarques relatives à l'halochromie et l'action du chlorure ferrique.

La structure précédente est confirmée par la déshydratation, malaisée d'ailleurs, de ces produits en cyclohexénones :

```
   \
   3>CH
  2//
1 C   CH3
```

Ces cyclohexénones se forment lorsqu'on évite la précipitation des composés (I), (II), (III) et qu'on augmente alors fortement le temps de chauffage. Nous avons préparé :

1° *Phényl-6 méthyl-2 dianilide-1.5 cyclohexène-2 one-4.* — $C_{27}H_{24}O_3N_2$ (IV). Lamelles hexagonales incolores. F 245° C. Très peu soluble dans les solvants usuels, même à chaud. Forte halochromie rose dans l'acide sulfurique. Teinte vert foncé au chlorure ferrique à chaud.

2° *Phényl-6 méthyl-2 di-o-toluidide-1.5 cyclohexène-2 one-4.* — $C_{29}H_{28}O_3N_2$ (V). Fines aiguilles incolores. F 246° C.

3° *Phényl-6 méthyl-2 di-p-toluidide-1.5 cyclohexène-2 one-4.* — $C_{29}H_{28}O_3N_2$ (VI). Lamelles incolores hexagonales. F 250° C.

Leur fonction cétone est mise facilement en évidence grâce à la phénylhydrazine. En particulier, la cyclohexénone (IV) nous a conduit à la pyrazolone correspondante, soit

```
                  C6H5        O
                   |          ||
                   CH         C
C6H5—NH—CO—1 /  6    \ 2            N—C6H5 ;  C27H23O2N3 ;  F 248° C
     CH3—6 \  5    / 3=N
```

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation de sels d'ammoniums quaternaires dérivés de polyamines.* Note de MM. **Raymond Delaby**, **Robert Damiens** et **Jean-Paul Marquiset**, présentée par M. Marcel Delépine.

Poursuivant l'étude des sels d'ammoniums quaternaires dérivés de polyamines aliphatiques, nous nous sommes proposés de préparer des composés de formule générale (I),

(I) $$\left[R''R'_2\overset{+}{N}-(CH_2)_n-NR-(CH_2)_n-\overset{+}{N}R'_2R''\right]2X$$

dans lesquels R est un reste acylé ou alcoylé et $n=2$ ou 3. Récemment, A. Marxer et K. Miescher [1] ont décrit certaines triamines correspondantes (II),

(II) $$R'_2N-(CH_2)_n-NR-(CH_2)_n-NR'_2.$$

Nous avons réalisé ces synthèses par des méthodes différentes, de caractère général. A distinguer deux cas, selon la valeur de n.

Cas de $n=2$. — Les dialcoylamino-1 chloro-2 éthanes réagissent aisément, au sein de l'eau et à température peu élevée, avec les amines primaires en formant un mélange de di et de triamine, selon les deux schémas théoriques suivants :

(A) $$R'_2N-CH_2-CH_2Cl+2NH_2R \rightarrow R'_2N-CH_2-CH_2-NHR+(\overset{+}{N}H_3R)Cl^-$$

(B) $$2R'_2N-CH_2-CH_2Cl+NH_2R$$
$$\rightarrow (R'_2NH-CH_2-CH_2-NR-CH_2-CH_2-NHR'_2)2Cl^-$$

La réaction (A) se produit d'autant plus aisément que la proportion de l'amine primaire utilisée est plus élevée. Le rendement de la réaction (B) est maximum (80-90 %) quand on emploie une demi-mole d'amine primaire par mole d'amine chlorée.

Le traitement des triamines par un halogénure d'alcoyle en milieu acétonique anhydre conduit aux sels deux ou trois fois ammonium quaternaire (I ou III) selon la proportion relative des réactifs et la nature du radical R.

(III) $$\left[R''R'_2\overset{+}{N}-(CH_2)_2-\overset{+}{N}RR''-(CH_2)_2-\overset{+}{N}R'_2R''\right]3X^-$$

Les sels d'ammoniums quaternaires obtenus sont des composés en général cristallisés, blancs, mais jaunissant à l'air. Les points de fusion de quelques-uns de ces dérivés sont rapportés ci-dessous

Composés (I) $n=2$, $X=I$:

R.	R'.	R''.	F.
CH_3	CH_3	C_2H_5	212-215°
$CH(CH_3)_2$	C_2H_5	CH_3	181-182°

[1] *Helv. Chim. Acta*, **34**, 1951, p. 924.

Composés (III), X = I :

R.	R′.	R″.	F.
C_2H_5	C_2H_5	CH_3	201-203°
CH_3	C_2H_5	CH_3	190-191°

Cas de $n = 3$. — Le nitrile acrylique se combine aux amines secondaires [2] en formant quantitativement un aminonitrile (IV) dont l'hydrogénation par le nickel de Raney sous 70-100 kg de pression donne un mélange de diamine primaire-tertiaire (V) (65 %) et de triamine secondaire-bitertiaire (VI) (35 %) :

$$CH_2{=}CH.CN + R'_2NH \longrightarrow \underset{(IV)}{R'_2N.CH_2CH_2CN}$$

$$\xrightarrow[\text{Ni-100 kg}]{+H_2} \underset{(V)}{R'_2N{-}(CH_2)_3{-}NH_2} + \underset{(VI)}{R'_2N{-}(CH_2)_3{-}NH{-}(CH_2)_3{-}NR'_2}.$$

Le rendement en diamine (V) est nettement amélioré (85-90 %) si la réduction est effectuée en milieu saturé de gaz ammoniac.

L'amidification de la fonction amine secondaire de (VI) par les chlorures d'acide en milieu benzénique et en présence de pyridine conduit aux diamino-amides (VII), composés huileux, solubles dans l'eau et non distillables sans décomposition. L'addition à (VII) d'un halogénure d'alcoyle en solution acétonique anhydre donne des sels d'ammoniums quaternaires (VIII), solides très hygroscopiques, qui sont purifiés par lavage à l'éther anhydre et séchage sous vide sur P_2O_5.

$$\text{(VIII)} \qquad \left[R''R'_2\overset{+}{N}{-}(CH_2)_3{-}NAc{-}(CH_2)_3{-}\overset{+}{N}R'_2R''\right]2X$$

L'alcoylation de (VI) par les procédés usuels conduit aux triamines tritertiaires (II, $n = 3$) dont les sels deux fois ammonium quaternaire (I, $n = 3$) sont des solides blancs, amorphes, hygroscopiques, et se colorant en jaune sous l'action de la lumière.

A titre d'exemple, sont rapportées ci-dessous des constantes physiques de quelques-uns des composés obtenus au cours de cette étude.

Triamines (VI) :

R′............	CH_3	C_2H_5	Morpholinyle
É.............	145-150°/$_{20}$	265-268°	185°/$_5$

Sels d'ammoniums quaternaires (VIII), X = I :

R.′	Ac.	R″.	F.
C_2H_5	$CO.C_6H_5$	CH_3	200-205° (déc.)
Morpholinyle	$CO.C_6H_5$	CH_3	205-207° (déc.)
Morpholinyle	$CO.CH_3$	CH_3	130-140° (déc.)

---

(2) WHITMORE, MOSHER et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 725; TERENT'EV et KOST, *J. Gen. Chem. U. R. S. S.*, 17, 1947, p. 1632.

Sels d'ammoniums quaternaires (I) $n=3$, $X=I$:

R.	R'.	R''.	F.
CH_3	C_2H_5	CH_3	195-200° (déc.)
CH_3	C_2H_5	C_2H_5	225-230° (déc.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Extension et diminution de cycles carbonés par isomérisation de cétols cyclaniques.* Note de Mme **Irène Elphimoff-Felkin** et Mlle **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les (hydroxy-1 cyclopentyl) méthyl et phényl cétones chauffées en présence d'hydroxyde de plomb donnent lieu à une extension de cycle, tandis que les cétols cyclohexaniques correspondants restent inchangés. Par contre, la phényl-1 hydroxy-1 cycloheptanone subit dans les mêmes conditions une diminution de cycle avec formation de l'(hydroxy-1 cyclohexyl) phényl cétone.

La méthode de préparation des cétols juxtanucléaires du type (A) récemment élaborée par l'une de nous ([1]) a permis de faire progresser l'étude de ces composés, étude entreprise dès 1950 ([2]) et dont le but principal est l'examen de la relation entre la structure de ces cétols et leur aptitude à s'isomériser. On sait en effet depuis les travaux de Faworski et de son école ([3]) que les cétols possèdent la propriété de s'isomériser en donnant parfois lieu et notamment dans le cas des cétols à fonction alcool tertiaire, à une transposition intramoléculaire. Cette transposition qui s'effectue habituellement sous l'effet de catalyseurs électrophiles tels que les acides vrais ou les acides généralisés de Lewis est conditionnée par la stabilité relative des deux cétols isomères et conduit généralement à l'isomère le plus stable ([4]). Elle peut être représentée par le schéma (C → D).

```
      R                     R
      |                     |
CH2 ->C=O            CH2----C-OH       R-C---C-R'  -->  R-C----C-R'  -->  R-C---C-R'
 |    |               |     |            |   ||           |    ||           ||  |
(CH2)n C      -->    (CH2)n |            OH  O            O    O            O   OH
 |    |               |     |                             |    :
CH2   OH             CH2----C=O                           H    M

  (A)                  (B)                (C)        (M = catalyseur         (D)
                                                      électrophile)

    R                  R                       R                    R
  C=O     ---->      C-OH               C=O     <----            C-OH
 C-OH               C=O                C-OH                     C=O
  (I)               (II)                (III)                   (IV)
```

([1]) I. Elphimoff-Felkin, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 387.

([2]) B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim.*, **18**, 1951, p. C. 44.

([3]) Faworski, *Bull. Soc. Chim.*, **39**, 1926, p. 216; Khaletzki, *J. Chim. Gen. U.R.R.S.*, **8**, 1938, p. 225.

([4]) Dans le cas où la stabilité relative des deux cétols est équivalente cette réaction peut se transformer en équilibre et aboutir ainsi à un mélange de deux cétols (C) et (D).

Or, dans le cas des cétols juxtanucléaires (A) une telle transposition doit obligatoirement conduire à une extension de cycle carboné avec formation de cétols intranucléaires (B). Ce type d'extension de cycle, bien qu'il ait été réalisé à maintes reprises dans la série du phénathrène-cyclopentane ([5]) n'a pas encore été observé, à notre connaissance dans la série des cétols cyclaniques simples. L'étude de cétols cyclopentaniques (I, $R=CH_3$ et C_6H_5) d'une part et de cétols cyclohexaniques (III, $R=CH_3$ et C_6H_5) d'autre part a montré que les premiers se transposent en présence d'hydroxyde de plomb à chaud en cétols (II) donnant lieu ainsi à une extension de cycle carboné, alors que les seconds dans les mêmes conditions ne conduisent pas aux cétols (IV), mais restent inchangés. Devant ces faits nous étions amenées à admettre que les cétols (III) étaient plus stables que les cétols cycloheptaniques (IV) et que ces derniers devraient présenter par conséquent une tendance à se transformer en cétols (III). L'expérience a confirmé notre prévision. En effet, l'hydroxy-1 phényl-1 cycloheptanone (IV, $R=C_6H_5$) chauffée en présence d'hydroxyde de plomb s'isomérise avec diminution de cycle en (hydroxy-1 cyclohexyl) phényl cétone (III, $R=C_6H_5$).

Ces résultats préliminaires d'une étude générale des cétols cyclaniques permettent d'ores et déjà d'affirmer qu'il est possible de réaliser par la transposition cétolique soit des extensions soit des diminutions de cycles carbonés et qu'à ce point de vue la transposition cétolique se rapproche des autres transpositions anionotropiques, c'est-à-dire de celles qui comportent un transfert d'électrons d'un carbone au carbone adjacent par l'intermédiaire du radical migrateur.

Partie expérimentale. — Les composés (I) et (III) sont obtenus par la méthode élaborée par l'une de nous ([1]); les composés (II, $R=CH_3$) et (IV, $R=C_6H_5$) sont préparés par action de RMgX sur les α-cycloalcanediones correspondantes. L'isomération des cétols est effectuée d'après la technique bien connue ([6]) qui consiste à traiter une solution aqueuse ou hydro-alcoolique de cétol et de $Pb(NO_3)_2$ ([7]) par un excès de KOH et à chauffer le mélange au bain-marie (1 à 2 h). Dans ces conditions l'(hydroxy-1 cyclopentyl) méthyl cétone (I, $R=CH_3$) ($É_{18}$ 85°, S. C. F. 180°) est facilement transformée en méthyl-1 hydroxy-1 cyclohexanone (II, $R=CH_3$) identique au composé de synthèse ([8]); l'(hydroxy-1 cyclopentyl) phényl cétone (I, $R=C_6H_5$) [$É_5$ 125°-130°, S.C. (semicarbazone) F. 201°] en phényl-1 hydroxy-1 cyclohexanone (II, $R=C_6H_5$) ($É_5=127$-130°) (S.C.F. 202°) laquelle après

---

([5]) Ruzicka, Gatzi et Reichstein, *Helv. Chim. Acta.*, 22, 1939, p. 626.

([6]) Venus-Danilova, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 67, 1934, p. 35.

([7]) Kirrmann et Krattiger ont montré que l'hydroxyde de plomb ainsi formé répond à la formule $Pb(NO_3)_2$, 5 PbO, 3 H_2O. *Bull. Soc. Chim.*, 20, 1953, p. 225.

([8]) Godchot et Cauquil, *Bull. Soc. Chim.*, 2, 1935, p. 1100.

déshydratation et réduction a donné l'α-phényl cyclohexanone; l'hydroxy-1 phényl-1 cycloheptanone (IV, $R = C_6H_5$) (E_3 140°, S.C.F. 209°), dont la structure a été démontrée par transformation en α-phénylcycloheptanone a donné l'(hydroxy-1 cyclohexyl) phényl cétone (III, $R = C_6H_5$) ([9]).

GÉOLOGIE. — *Faune à affinités italiennes et marocaines dans le Lias moyen Portugais.* Note ([*]) de M. **René Mouterde**, transmise par M. Gaston Delépine.

Choffat ([1]) cite dans ses « couches de passage » du Charmouthien au Toarcien un certain nombre d'Ammonites nouvelles. L'examen de ces échantillons dans les collections du Service géologique du Portugal et l'étude des affleurements, sous la conduite de G. Zbyszewski, C. Teixeira et F. Moitinho d'Almeda, m'a montré que ces couches de passage renfermaient une faune du Domérien supérieur, maintenant bien connue en Sicile par les travaux de Gemmellaro et surtout par ceux de Fucini ([2]).

A Quiaios, au Nord du Rio Mondego, à 6,50 m au-dessus du dernier niveau à nombreux *Paltopleuroceras* du groupe de *P. spinatum*, un banc de calcaire marneux m'a donné : *Canavaria* ? sp., *Emaciaticeras emaciatum* Cat. et de nombreux *Emaciaticeras* aff. *emaciatum* Cat. à côtes plus espacées et plus atténuées au bord externe. On peut récolter, environ 8 m plus haut, la faune caractéristique du Toarcien inférieur : *Dactylioceras helianthoides* Yokoyama, *D. semicelatum* Simp., D. aff. *semicelatum* Simp. (ombilic plus ouvert), avec de petits Brachiopodes : *Rhynchonella pygmæa* Morr., *Koninckella liasiana* Desl., *Kingena deslongchampsi* Dav.

A 16 km à l'Est à Montemor-o-Velho, j'ai retrouvé dans la même situation stratigraphique : *Emaciaticeras* cf. *consanguineum* Fucini.

Les collections de Choffat renferment une abondante faune de ces couches de passage venant de Ribeiro près de Porto de Moz : *Tauromenia elisa* Fuc. (sous le nom de *Am.* sp. nov. aff. *valdani*), *T.* cf. *nerina* Fuc. (côtes plus fines et plus serrées), *Emaciaticeras* pl. sp.; *Canavaria* ? sp.

La région de Coimbra montre aussi les mêmes formes; Choffat avait récolté à 18 km au Nord de cette ville, près de Mealhada, plusieurs *Emacia-*

([9]) I. Elphimoff-Felkin et B. Tchoubar, *Bull. Soc. Chim.*, 19, 1952, p. 551.

([*]) Séance du 11 mai 1953.

([1]) *Le Lias et le Dogger au Nord du Tage. Étude stratigraphique et paléontologique des terrains jurassiques du Portugal.* 1re livraison. *Mém. Section des Travaux géol. du Portugal*, Lisbonne, 1880, p. 19-20.

([2]) *Fossili domeriani dei dintori di Taormina* (parte IV et V). *Paleontographia italica*, 31, 1931 et 35, 1935.

ticeras et à 18 km au Sud, près de Zambujal, *Tauromenia* cf. *elisa* Fuc., *T.* aff. *elisa* Fuc., *Tauromenia* sp. nov. J'ai recueilli à 3 km au Sud-Ouest de Coimbra, près de Ribeiro da Povoa : *Emaciaticeras zancleanum* ? Fuc., *E. obliquecostatum* ? Fuc., etc. dans 1 m de calcaire marneux situé à 7 ou 8 m au-dessus des couches à très nombreux *Paltopleuroceras* et surmonté immédiatement par des calcaires marneux à *Dactylioceras semicelatum* Simp., *D. helianthoides* Yok.; puis par des marnes graveleuses (1,25 m) à petits Brachiopodes et *Dactylioceras* sp. et des calcaires marneux (25 à 50 cm) à nombreux *Dactylioceras*.

Cependant, la coupe la plus intéressante est celle de Péniche. Les couches de passage (couche 15 de Choffat) n'y ont guère que 1 m d'épaisseur environ, mais j'ai pu y distinguer trois bancs de calcaire marneux compact, séparés par des marnes. Le banc inférieur (15 *a*) contient des formes non épineuses à l'âge adulte : *Emaciaticeras lottii* Gemm., *Emaciaticeras* pl. sp. Au contraire, le banc moyen (15 *c*) est beaucoup plus riche : *Tauromenia nerina* Fuc., *T.* cf. *elisa* Fuc., *T.* aff. *elisa* Fuc., *Tauromenia* sp. nov. à côtes très fines presque toujours divisées, *Tauromenia* sp. nov. à côtes très vite atténuées au bord externe. *Hildaites* cf. *kisslingi* Hug. sp., *H. rapisardii* Fuc. sp., *Hildaites* sp. nov., *Pseudolioceras* (?) aff. *ballinense* Haas, *Paltopleuroceras* aff. *buckmanii* Mox. (petite taille).

Le banc supérieur (15 *e*) contient une faune assez différente : *Tauromenia* ? sp., *Canavaria* ? sp., *Ovaticeras* sp. cf. *ovatum* Y. et B., *Harpoceras madagascariense* Thévenin, à côtes fines, *Harpoceras* sp. à très grosses côtes, *Dactylioceras* aff. *crassulosum* Simp. abondant, *D.* cf. *attenuatum* Simp., *D.* cf. *mirabile* Fuc.

Les deux premiers bancs, 15*a* et 15*c* sont encore domériens, le dernier 15*e* appartient probablement déjà au Toarcien inférieur (zone à *D. tenuicostatum*). Sous ces couches de passage, la couche 14 de Choffat se termine par des calcaires marneux à *Paltopleuroceras* cf. *elaboratum* Simp., *P. birdi* ? Simp., *Paltopleuroceras* pl. sp. Au-dessus, au contraire, viennent quelques décimètres de marnes avec faune de petits Brachiopodes (couche 16 à *Leptæna* de Choffat) avec *Dactylioceras helianthoides* Yokoyama, *D. attenuatum* Simp., *Dactylioceras* sp., *Cœloceras* pl. sp. Puis une alternance de marnes et calcaires marneux à *Dactylioceras semicelatum* Simp., *D.* aff. *semicelatum* Simp., *Cœloceras* sp.

Ainsi on retrouve au Portugal, au sommet du Domérien, ces faunes successives d'*Emaciaticeras* et de *Tauromenia*, bien connues en Sicile [2]. Des *Emaciaticeras* ont été signalés aussi dans l'Apennin central par Fucini, dans le Tyrol (Ballino) par O. Haas, dans la province de Brescia par Bettoni. D'uniques exemplaires de *Tauromenia* ont été mentionnés en Bakonie par Vadasz et en Normandie dans le « Banc-de-Roc » à *P. spinatum* par Mazetier

et Dubar ([3]). Mais ces deux genres sont très nombreux dans le Haut et le Moyen-Atlas marocain où Dubar a montré leur succession ([4]).

Au Portugal, *Emaciaticeras* et *Tauromenia*, associés aussi à des *Canavaria*, se succèdent dans le même ordre qu'au Maroc, mais à leur niveau les *Paltopleuroceras* sont devenus très rares, contrairement à ce qui se passe dans le Moyen-Atlas marocain.

Il semble logique de faire commencer partout le Toarcien au-dessus d'eux avec l'apparition des nombreux *Dactylioceras* du groupe de *D. helianthoides*, *D. miserabile*, *D. semicelatum*.

GÉOLOGIE. — *Relations entre la morphologie et la structure du seuil du Poitou.* Note de MM. **Gilbert Mathieu** et **Roger Facon**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les principaux horsts du Poitou sont au point de croisement des anticlinaux sud-armoricains et d'ondulations transverses Est-Ouest. Ces dernières donnent de remarquables alignements à travers le Poitou. Déformations d'âge post-jurassique et anté-cénomanien, elles sont quelquefois accompagnées de silicification et minéralisation du Lias. L'ensemble des deux systèmes tectoniques a rejoué à la fin du Tertiaire.

Les dislocations du Poitou, qui sont continues depuis la Gâtine jusqu'au Limousin, nous mettent en face du fait suivant : les rejets importants se localisent en des horsts limités, tandis que des zones de broyage sans grand effet tectonique unissent les régions où les accidents sont caractérisés.

Les horsts qui remontent le primaire de près de 100 m forment les plus hauts reliefs de la région (190-180 m), dominant les plateaux à 140 m d'altitude. Partant du fait qu'un relevé systématique des pendages sur carte au 40 000e autour de la granulite de Ligugé montre des ondulations Est-Ouest faibles, mais régulières, dans le Jurassique ([1]), nous avons cherché si les domes principaux du Poitou ne seraient pas des points de culmination où les ondulations Est-Ouest du Secondaire sont recoupées par les anticlinaux sud-armoricains ou tout au moins par les lignes de fracture Cornouailles-Vendée-Gâtine.

La liste des dislocations du Poitou depuis l'anticlinal de Chatellerault jusqu'à l'axe de Montalembert est classique. Par contre, les alignements généraux transverses suivants méritent d'être relevés :

([3]) *Bull. Soc. linn. Normandie*, 7e série, 9, 1926, p. 30, Caen, 1927.

([4]) *Carte géologique provisoire du Haut-Atlas de Midelt. Notice. Notes et Mémoires Serv. géol. Maroc*, n° 59, p. 16, 1943; *Succession des faunes d'Ammonites de types italiens au Lias moyen et inférieur dans le Haut-Atlas marocain. Congrès géol. intern.*, Alger, 1952, section XIII (sous-presse). G. Dubar a dirigé et contrôlé la détermination des fossiles cités dans cette Note.

([1]) G. Mathieu, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 1897.

1° A l'ouest du horst de Ligugé, limité par des failles Est-Ouest, se trouvent dans la Gâtine de Parthenay la zone de culmination du Terrier du Fouilloux (granulite à 272 m), puis, au delà, l'inflexion Est-Ouest du Bassin houiller du Vouvant.

2° La cuvette synclinale de Vivonne (zone de confluence de rivières) et l'alignement des cuvettes de Saint-Maixent et de Sainte-Maxire qui la prolonge, forment une traînée synclinale caractéristique.

3° Le horst de Champagné-Saint-Hilaire, avec certains éléments faillés Est-Ouest, présente des analogies curieuses avec le horst de Fressines-Chavagné dans le plateau niortais qui se continue par l'anticlinal de Siecq, où l'on voit ressortir le Briovérien dans le fond de la Sèvre Niortaise. Sur cet alignement on trouve, en Vendée, l'anticlinal faillé du Lias de la Pointe du Payré, avec flexure Est-Ouest revue par M. Butel (2), et dans le Massif Central une zone de mylonites. Sur cette ligne remarquable on a des venues de porphyre quartzifère dans les failles, avec silicification du Lias à Chavagné et Champagné.

4° L'anticlinal de Montalembert (Deux-Sèvres) s'aligne à l'Ouest avec l'anticlinal de Bourgneuf (passant au Nord de la ville de La Rochelle) de G. Waterlot (3), puis au delà avec le dôme de gneiss et micaschistes du plateau sous-marin de Rochebonne (à 100 km à l'ouest du port de La Rochelle). Cet alignement nous conduit dans le Limousin vers l'anticlinal faillé des granites des Monts de Blond, avec l'accident Est-Ouest signalé par M. Derruau (4).

5° Enfin, un petit horst de Jurassique plissé et faillé, orienté Est-Ouest à Saint-Génou, pointe dans la « boutonnière » de l'anticlinal sud-armoricain qui affecte le Crétacé au Nord de la Brenne (Ouest de Buzançais). Il s'alignerait avec l'anticlinal de Thouars (cote maxima de la discordance du Lias sur Primaire) et l'axe très ancien Gabbro du Pallet-Gabbro de Massais.

On objectera qu'il s'agit d'alignements à grande distance, mais ces horsts du Poitou sont complexes, avec failles en escaliers en coupe transversale et suivant l'ennoyage longitudinal. Ce sont donc de véritables pyramides correspondant précisément à un croisement de plis qui s'ajoutent.

Nous savons que les dislocations sud-armoricaines sont récentes. Elles dénivellent le Crétacé : fossiles cénomaniens silicifiés de Savenay, Pont-Château, dans le sillon de Bretagne; éponge crétacée de Saurais (Deux-Sèvres) (5) remaniée au pied de la faille de Vasles dans du Mio-Pliocène;

---

(2) *Bull. Carte Géol. Fr.*, 49, n° 232, 1951, p. 106.

(3) *Bull. Carte Géol. Fr.*, 48, n° 231, 1950, p. 91 à 97 et *Comptes rendus*, 212, 1941, p. 278.

(4) *Public. Fac. Lettres Univ. Clermont*, 6, 1952, p. 43.

(5) E. Patte, *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, n° 4, 1953, p. 57.

enfin la fosse de Chantonnay affecte les faluns de Montaigu-Vendée (6).

Pour la tectonique Est-Ouest de l'Aunis, G. Waterlot (*op. cit.*) parle de « mouvements andins », tandis qu'au Nord de la Brenne (7) il existe une tectonique anté-cénomanienne analogue aux plissements post-jurassiques du Boulonnais décrits par P. Pruvost (8). De plus de toute évidence les cuestas du Crétacé de Mirebeau-de-Poitou sont redressées et donnent des pentes en glacis, comme la cuesta crétacée au Nord de la Brenne à Palluau-sur-Indre.

La jeunesse de l'escarpement de faille dans les anticlinaux allongés Est-Ouest, comme à Chavagné, à Champagné-Saint-Hilaire, exige un relèvement encore plus récent. L'un de nous (R. F.) a pu exécuter une carte en courbes de niveau de la surface de l'argile à Châtaigners notée ApI par Welsch (surface oligo-miocène). La plupart des failles du Poitou la dénivelle de 20 m, comme le champ de fracture niortais et les failles sud-armoricaines (Exemple : faille de Chambrille, Lezay, Montalembert) (9).

Ces mouvements poursuivis jusqu'à une époque presque contemporaine, sont imputables à des rejeux posthumes et non à une tectonique purement de couverture. La puissance de la sédimentation a, en effet, toujours souligné la tectonique ancienne au cours du Jurassique (10).

Il n'y a pas lieu de s'étendre beaucoup sur la persistance dans le temps des mouvements sud-armoricains, car ils sont actuellement indiqués par l'allongement des îles de l'Atlantique. Pour la direction si constante à la transversale du Seuil (c'est-à-dire 5° Nord avec la ligne Est-Ouest) toute la structure du Briovérien des côtes du Bas-Poitou montre qu'elle existait déjà au Primaire.

Comparables aux directions du Léon du Massif armoricain, ces accidents Est-Ouest du Seuil du Poitou apparaissent comme des déformations anciennes rajeunies par une phase post-jurassique, puis par un ultime jeu post-miocène.

OCÉANOGRAPHIE. — *La sédimentation en Loire maritime en période d'étiage.* Note de MM. **Léopold Berthois** et **Maurice Barbier**, présentée par M. Donatien Cot.

En période d'étiage, la turbidité est maximum en jusant, elle suit les fluctuations des vitesses des courants au fond, la sédimentation est rapide lorsqu'elles décroissent. Les sédiments ne franchissent pas l'estuaire et l'apport de la mer est extrêmement réduit.

---

(6) G. Mathieu, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 728.

(7) J. Gras, *Bull. Ass. Géog. Français*, 225, 1952, p. 68.

(8) *Bull. Carte Géol. Fr.*, 28, n° 156, 1923, p. 167-238.

(9) R. Facon, *Bull. groupe poitevin études géographiques*, 3, nos 3-4, 1950, p. 21.

(10) E. Patte, *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, n° 3, 1953, p. 40.

Cette étude de la sédimentation en Loire comprise dans le cadre des recherches poursuivies par le Service maritime des Ponts et Chaussées a été effectuée en période d'étiage (juillet-août 1952) dans les conditions suivantes :

Cote moyenne à Montjean : 0,35 m; débit fluvial : 160 m^3:s; coefficients de marées : 75 à 85; vents d'Ouest : force 2 (échelle Beaufort). Mer calme.

Huit postes d'observations étaient échelonnés de Bellevue (15 km en amont de Nantes) jusqu'à la mer. Au Pellerin et dans tous les postes situés à l'aval de ce lieu, les observations ont été faites simultanément dans deux embarcations, l'une ancrée dans le chenal navigable, l'autre hors du chenal.

Plus de 3 000 mesures de vitesses de courant, températures, salinité et pH ont été effectuées ainsi que plus de 2 000 mesures de turbidité des eaux.

La zone à forte turbidité [bouchon vaseux de L. Glangeaud ([1]), 1938] s'étend vers l'amont, un peu au delà du Pellerin. Le maximum de turbidité est situé vers la Maréchale, l'extrémité aval de cette zone se situe à 3 km en amont de Saint-Nazaire.

En aval de Nantes, existent, en général, deux maxima de turbidité. Le plus important se produit pendant le jusant, l'autre plus faible, pendant le flot.

La marée saline atteint le Pellerin avec un maximum de salinité de 0,1 g pour 1000 cm^3, au fond, pendant le flot. En aval de cette localité, les maxima de turbidité se produisent en eau douce ou très peu salée, fin de jusant et début de flot.

Il existe une corrélation très nette entre la turbidité et les vitesses de courant près du fond [action dynamique signalée par Cl. Francis-Bœuf ([2]) (1938), J. Bourcart ([3]) (1942), B. Rajčevič ([4]) (1938)]. Des courants $> 0,50$ m/s provoquent une remise en suspension des sédiments fins fraîchement déposés ou en cours de dépôt dans le lit du fleuve.

A tous les postes d'observation, les courbes d' « isoturbidité » présentent des chutes brusques lorsque les courants près du fond diminuent d'intensité (voir *fig.*). Il se produit alors une sédimentation importante.

Dans l'estuaire proprement dit : Passe des Charpentiers et Chenal de la Truie, les courants près du fond atteignent seulement 0,20 m/s en jusant et 0,40 m/s en flot. Ces vitesses sont inférieures à celles qui provoquent les remises en suspension importantes observées aux postes amont. Les

---

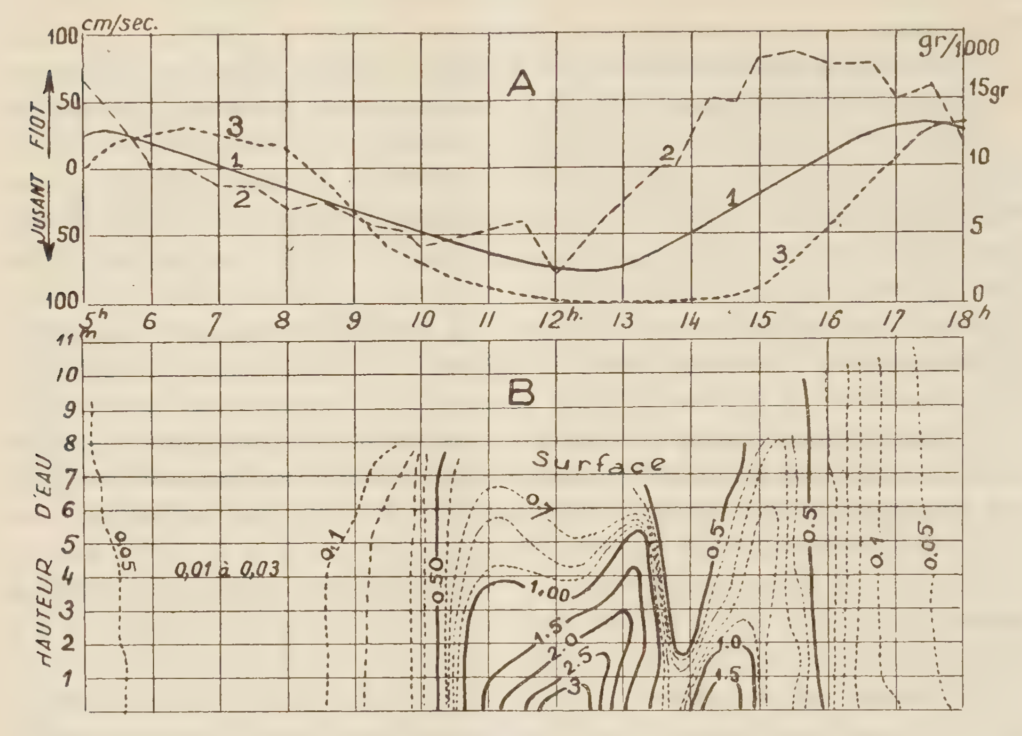
([1]) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 8, fasc. 7-8, 1938.

([2]) *Comptes rendus*, 208, 1938, p. 916; *Ann. Inst. Océanogr.*, 1946.

([3]) J. Bourcart et Cl. Francis-Bœuf, *La vase*, n° 927, Hermann, Paris, 1942.

([4]) *Comptes rendus*, 208, 1938, p. 760

teneurs en suspension y sont très faibles (0,001 à 0,002 g pour 1000 cm^3). La turbidité a toujours la même valeur de la surface au fond. On peut



Observations à Paimbœuf le 23 août 1952. — *Abscisses :* temps en heures T. U.

A : 1, courbe marégraphique (5 mm pour 1 m de hauteur); 2, courbe des vitesses au fond (échelle de gauche); 3, courbe de salinité (NaCl dans 1000 cm^3; échelle de droite). — B : courbes d'isoturbidité en grammes de sédiment sec dans 1000 cm^3 d'eau, résultant de 310 mesures. En *ordonnées ;* hauteurs d'eau.

en déduire : 1° que les sédiments en suspension ne franchissent pas l'estuaire; 2° que l'apport de sédiments en suspension par les eaux marines est extrêmement réduit.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Action de la température sur la période de nutation des tiges volubiles de Cuscute.* Note de M. **Lucien Baillaud**, présentée par M. Raoul Combes.

La mesure de la période du mouvement révolutif de *Cuscuta odorata* Ruiz et Pav. à diverses températures a permis de mettre en évidence un Q_{10} voisin de 2 entre 10 et 25°C.

Il est bien connu que les mouvements de nutation des tiges volubiles varient avec la température. On n'a pourtant encore donné aucune mesure précise de ce phénomène, aucune mesure véritable de la vitesse de nutation

n'ayant été faite avant que A. Tronchet ait remis la question à l'ordre du jour. La méthode des projections orthogonales telle qu'elle a été préconisée par cet auteur permet de déterminer la vitesse moyenne du sommet au cours d'un intervalle de temps donné, 5 mn par exemple : on pourrait songer à déterminer la vitesse de nutation d'une tige qui serait soumise à des températures diverses, mais, d'un intervalle de 5 mn au suivant, la vitesse se révèle déjà très capricieuse lorsque la température est constante : à température variable les résultats seraient difficiles à interpréter.

Aussi ne nous sommes-nous pas occupé des variations de la vitesse dans de courts intervalles de temps, et n'avons-nous étudié que la *période* du mouvement révolutif. Nous avions observé en effet, dans une étude antérieure, que des tiges volubiles vigoureuses, même détachées de la plante, pouvaient, au cours d'une dizaine de révolutions successives, être animées d'une vitesse variant du simple au double ou au triple pendant certaines phases du mouvement, et avoir cependant une période constante à 5 ou 10 mn près.

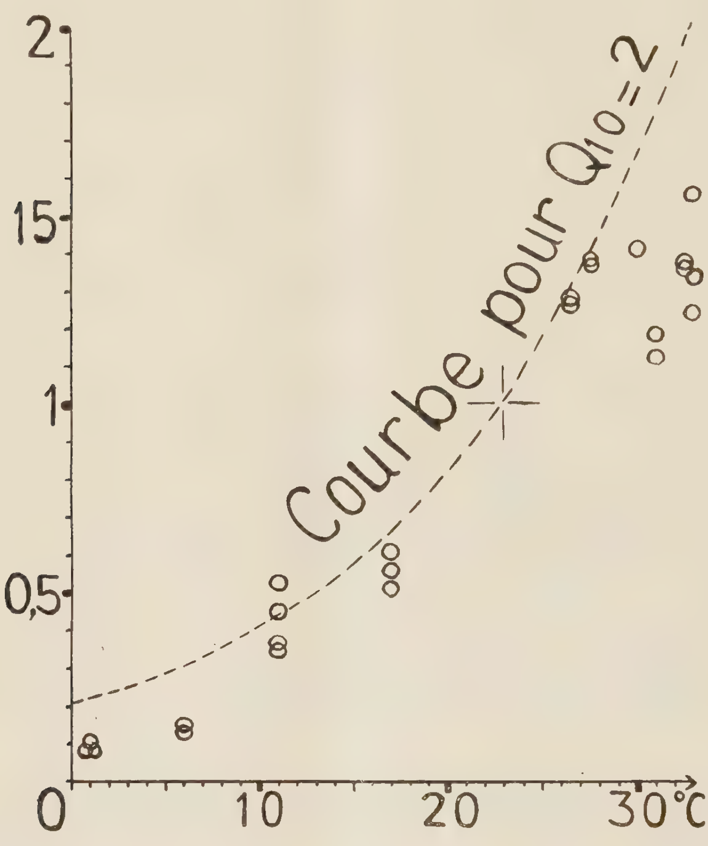
Nous avons étudié des tiges de *Cuscuta odorata* Ruiz et Pav. selon la méthode habituelle, dans une atmosphère maintenue à 23 ± 1° C. Après un délai d'une heure qui nous a paru suffisant pour que les effets des changements de position dus à la mise en train de l'expérience soient éliminés, nous les avons observées pendant deux révolutions pour déterminer leur période. Nous n'avons retenu que les échantillons à révolution relativement rapide (période comprise entre 85 et 110 mn), de façon à opérer sur un matériel homogène, nous les avons transportés dans une glacière ou dans une étuve dont la température était réglable à 1° C près et nous avons de nouveau mesuré leur période. Nous avons enfin calculé pour chaque tige le rapport de sa période à 23° à sa période à la température étudiée; ainsi sont pratiquement éliminées les variations individuelles (la période à une température donnée n'est pas identique pour toutes les tiges) et nous obtenons le nombre par lequel, dans chaque cas, le changement de température a fait multiplier la fréquence du phénomène.

Voici *quelques* exemples :

Période à 23°C (mn).	Température étudiée (°C).	Nouvelle période (mn).	Rapport des périodes.	Période à 23°C (mn).	Température étudiée (°C).	Nouvelle période (mn).	Rapport des périodes.
80......	6	560	0,14	110......	27,5	80	1,37
90......	6	660	0,14	85.......	30	60	1,41
90......	11	200	0,45	115......	32,5	85	1,35
95......	17	170	0,56	110......	32,5	80	1,37
90......	26,5	70	1,28	100......	33	65	1,55
90......	27,5	65	1,38	87.......	33	70	1,24

Le « rapport » calculé est donné avec une erreur relative de l'ordre du quinzième de sa valeur.

La figure représente les diverses valeurs du rapport que nous avons obtenues pour les températures étudiées; la courbe en tirets représenterait les variations du rapport si le coefficient thermique était de 2; on voit



Tige de *Cuscuta odorata*. — Variations de la fréquence du mouvement révolutif en fonction de la température, par rapport à la fréquence à 23° considérée comme unité. La courbe en tirets représenterait ces variations pour $Q_{10} = 2$; un point situé en dessous de cette courbe se rapporte à un Q_{10} supérieur à 2 lorsque la température est inférieure à 23°; inférieur à 2 au-dessus de 23° (en déduisant, approximativement, le coefficient thermique de la variation de période dans l'intervalle compris entre 23° et la température étudiée).

que ce coefficient est nettement supérieur à 2 pour les températures inférieures à 10°, qu'il se rapproche sensiblement de 2 entre 10 et 27,5°, et qu'il diminue fortement entre 27,5° et 33°; à des températures supérieures à 34° se produit un ralentissement assez brusque du mouvement, difficile à mesurer parce que la période n'est plus constante, le mouvement s'affaiblissant progressivement.

HISTOLOGIE VÉGÉTALE. — *L'apex de* Triticum vulgare *; modalités de reprise des mitoses lors de la germination et du fonctionnement végétatif.* Note de M. **Roger Buvat**, présentée par M. Raoul Combes.

A la germination, l'activité mitotique reprend d'abord à la base des pièces externes de la gemmule et gagne peu à peu la base puis les flancs de l'apex. Cette propagation acropète révèle que le point végétatif de Blé et ceux des Dicotylédones fonctionnent de manière analogue.

Nos recherches sur l'apex des Dicotylédones [1] nous ont incité à étudier comparativement un exemple de Monocotylédone. Avant la germination, le point végétatif du Blé est déjà constitué d'un petit dôme allongé de 85 sur 70 μ (*fig.* 2) entouré de trois ou quatre ébauches foliaires très embrassantes, emboîtées, et du coléoptile. Peu après la germination, un primordium et un initium foliaires apparaissent à l'intérieur des ébauches ci-dessus.

Nous avons suivi l'apparition des mitoses et leur extension lors de la reprise de la vie active. Les reports des mitoses de nombreuses préparations nous ont montré que les premières apparaissent à la base des productions les plus externes : coléoptile d'abord, puis ébauches foliaires les plus anciennes. L'activité mitotique gagne ensuite les régions apicales de ces organes et, d'autre part, atteint la base des plus jeunes ébauches (*fig.* 2), puis *la base du dôme apical.* De là, elle s'élève *progressivement* dans l'apex (*fig.* 3), notamment dans les cellules externes, et l'initiation foliaire reprend. Ainsi que l'ont vu Rösler et Sharman [2], celle-ci est essentiellement « *épidermique* » (*fig.* 1, if_1). L'activité mitotique dessine alors très nettement un *anneau initial* (*ai*) comparable à celui que nous avons décrit chez les Dicotylédones, à ceci près qu'il ne paraît dériver que de l'assise externe.

Au-dessus du dernier initium foliaire, l'assise superficielle (« épiderme ») montre une activité accrue, mais *seulement anticline* (*fig.* 1, *m. rég.*). Elle produit les « mitoses de flanc » qui entretiennent et régénèrent l'anneau initial, entamé fortement à chaque initiation foliaire. Celle-ci est annoncée par deux ou trois mitoses périclines superficielles (if_1) puis la prolifération s'étend de part et d'autre et fait tout le tour de l'anneau initial, réalisant la gaine de la feuille, embrassante, peu après l'édification de la pointe (*fig.* 1, gf_2).

Par les mitoses de flanc, régénératrices de l'anneau initial, le dôme apical s'allonge et récupère périodiquement ses dimensions maxima. Ce processus

(1) *Ann. Sc. Nat. Bot.*, 11e série, **13**, 1952, p. 202-300.

(2) *Bot. Gaz.*, **106**, 1945, p. 269-289 (Bibliographie).

superficiel est nécessairement accompagné d'élongation et de mitoses des cellules centrales, qui jouent un rôle comparable au « méristème médullaire » des Dicotylédones (*Ze*). Les mitoses sont surtout fréquentes juste au-dessus du niveau d'insertion du dernier primordium.

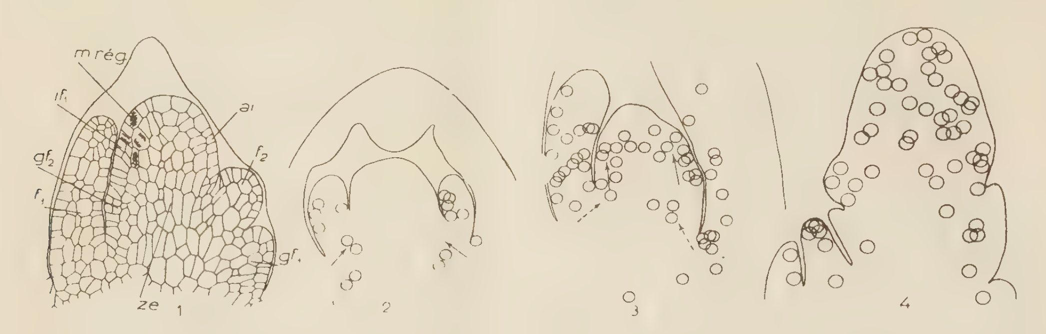


Fig. 1 à 4. — Apex de *Triticum vulgare* (*voir* texte). — *ai*, anneau initial; *m. rég.*, mitoses de régénération de l'anneau; if_1, dernier initium foliaire; f_2, primordium foliaire précédant if_1; gf_2, initiation de la gaine du primordium f_2; f_3 et gf_3, ébauche foliaire précédente et sa gaine.

Il ne reste alors que quelques cellules apicales qui, à ce stade, n'ont pas encore subi d'induction prolifératrice (*fig.* 1 et 3). Elles représentent l'équivalent, *très réduit*, du « méristème floral d'attente » [1]. En effet, tandis que la croissance s'accélère, la zone des mitoses gagne peu à peu vers l'apex. Lorsque le Blé de printemps que nous avons étudié a développé une ou deux feuilles à peine, les mitoses atteignent le sommet du dôme apical, qui cessant alors d'initier des feuilles, acquiert une forme et des dimensions nouvelles (*fig.* 4) : il est devenu le *méristème d'inflorescence* et commence à édifier les axes des épillets.

Jointe à l'observation histologique, l'étude de la reprise et de l'extension de l'activité prolifératrice nous conduit à interpréter le fonctionnement du point végétatif de Blé de manière toute différente de celle adoptée par nos prédécesseurs. Nous constatons, ici encore, la passivité des cellules les plus apicales et l'absence de toute initiation apicale au cours du fonctionnement végétatif. L'impulsion prolifératrice est en sens inverse de ce qu'on admet d'habitude : elle va de la base vers l'apex.

Le fonctionnement de l'apex de cette Monocotylédone ne diffère pas *fondamentalement* de celui des apex de Dicotylédones. Les principales différences nous paraissent être les conséquences de deux particularités : 1° l'initiation de chaque feuille, embrassante, « consomme » une portion considérable de l'apex; 2° le dôme apical n'est fait que d'un petit nombre de cellules, ce qui en simplifie la zonation.

La *tunica* se trouve alors réduite à une seule assise et le *corpus* à quelques cellules. Le méristème médullaire, très étroit aussi à l'apex, acquiert son extension normale plus bas dans la tige.

Nous pensons, au contraire de Sharman et comme Rösler, que les feuilles dérivent à peu près entièrement de l'assise superficielle. Ce fait nous semble également en rapport avec l'étroitesse de l'apex et ne se retrouve pas dans celui, plus massif, d'*Agropyrum*, où Sharman montre la participation de l'assise « sous-épidermique » à l'édification des feuilles.

BOTANIQUE. — *Colorant nouveau et sélectif de la cellulose des tubes criblés jeunes.* Note de Mme **Simonne Rivière**, présentée par M. Raoul Combes.

Le colorant proposé se fixe intensivement sur l'anneau cellulosique interne de la membrane longitudinale des tubes criblés jeunes. Il permet de distinguer les premiers éléments de phloème dans les cordons procambiaux et caractérise un certain état de polymérisation de la cellulose membranaire.

La recherche des tubes criblés dans les cordons procambiaux est difficile parce que leur différenciation, au début, est très faible; on les localise alors approximativement par leur situation topographique. Mais, relativement vite, une évolution particulière et temporaire de la membrane leur confère la « différenciation nacrée » qui se traduit par un épaississement marqué des parois longitudinales.

Il nous a semblé qu'à ce stade, l'état chimique de la cellulose, en voie de transformation d'ailleurs, était favorable à l'essai de colorants sélectifs mettant en évidence les jeunes éléments de phloème. Nous apportons ici un résultat positif sur ce point précis, nous proposant de généraliser un travail qui porte sur la recherche de colorants destinés à caractériser les diverses celluloses au fur et à mesure de leur formation et de leurs polymérisations successives.

Nous voulions un colorant d'utilisation facile, ayant un bon pouvoir tinctorial à la température ordinaire, utilisable en solution aqueuse; mais, par contre, une fois fixé sur la préparation, insoluble dans l'eau, l'alcool et le toluène. Ainsi, le montage des coupes au Baume de Canada est possible. Nous cherchions en outre une coloration de bonne conservation.

Notre attention avait été attirée par le groupe des colorants azoïques, dérivés de la benzidine. Ces colorants se fixent sans mordançage préalable sur les celluloses à divers degrés de polymérisation. Parmi eux, les composés diazoïques donnent des nuances orangées, rouges ou bleues. Ces teintes sont très précises, jolies, mais utilisées pour des préparations microscopiques fines elles sont trop pâles et ne permettent pas les contrastes; la série des triazoïques conduit à des colorations noires, contrastées et place l'observateur, au point de vue optique, dans des conditions favorables. C'est dans ce groupe que nous avons recherché le colorant sélectif désiré.

Déjà, en 1940, nous avions signalé de bons résultats par l'emploi du brun loutre [1], mélange de plusieurs colorants. Nous avons réussi à en

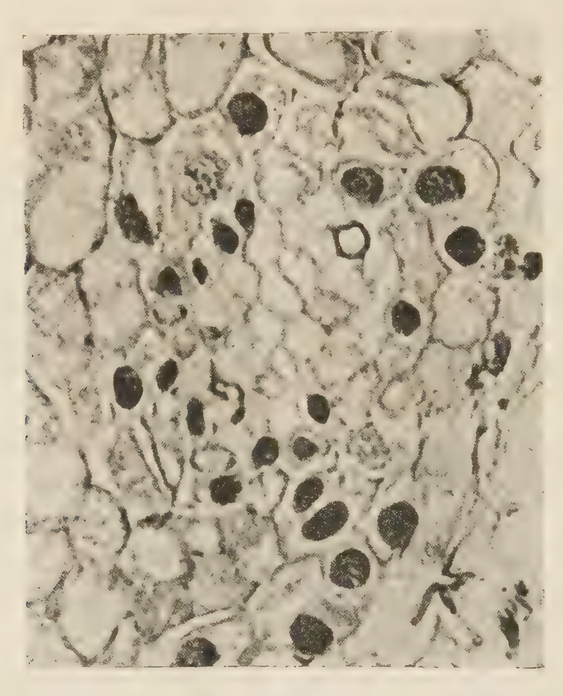


Fig. 1. — Premier tube criblé détecté par le colorant dans un massif embryonnaire chez *Lilium candidum*. [(× 475) *Photo Leriche*].



Fig. 2. — Stade de différenciation nacrée dans l'anthère jeune de *Lilium candidum*. [(× 160) *Photo Leriche*].

(1) A. Dauphiné et S. Rivière, *Rev. Gén. Bot.*, 52, 1940.

préciser le principe actif : c'est un colorant noir obtenu par copulation de la tétrazobenzidine d'une part sur la métaphénylènediamine et d'autre part sur l'acide H, lequel est copulé avec un diazo d'aniline. Ce triazoïque [contenant trois fois le chromophore (—N=N—)] porte le nom commercial de noir Columbia.

Ce noir se fixe intensivement sur *le revêtement interne de la membrane longitudinale du tube criblé jeune*, alors qu'il ne colore que faiblement les membranes des tubes criblés âgés ou les autres membranes cellulaires.

Nous en préconisons l'emploi à froid en solution aqueuse à 1 %. Comme nous l'avons dit, aucun mordançage préalable n'est nécessaire si le milieu est neutre ou légèrement alcalin. Dans le cas de coupes traitées par l'hypochlorite et l'acide acétique, nous recommandons un bain intermédiaire dans une eau ammoniacale à 5 %. Par chauffage à 60°, on obtient une coloration générale plus intense mais on n'augmente pas le contraste.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur une Apocynacée sympatholytique, le* Vinca rosea *L.* Note de M. **René Paris** et M[me] **Hélène Moyse-Mignon**, présentée par M. René Souèges

A partir des différentes parties du *Vinca rosea* L., et notamment des racines, a été obtenu, à l'état cristallisé, un alcaloïde présentant les réactions des dérivés indoliques et doué au point de vue physiologique de propriétés sympatholytiques.

Le *Vinca rosea* L. est un sous-arbrisseau répandu dans toutes les régions tropicales du globe. C'est de Madagascar que nous avons reçu, par l'intermédiaire de l'Office de la Recherche scientifique d'Outre-Mer, des échantillons de la plante entière. Au point de vue chimique, la plante a été très peu étudiée jusqu'alors : seuls Greshoff (1) et un peu plus tard Boorsma (2) signalent l'existence chez cette espèce d'un alcaloïde, qu'ils n'ont pu isoler à l'état cristallisé non plus que ses sels.

Nous avons examiné séparément les racines, les tiges feuillées et les fruits.

Les *racines* renferment environ 1 % d'alcaloïdes totaux, les écorces de racines étant plus riches (2,50 %) en alcaloïdes que les racines entières. Une base cristallisée (F 248-250°, bloc Maquenne) a pu être séparée dans l'alcool, dans la proportion de 4 à 5 % des alcaloïdes totaux. Après deux nouvelles cristallisations dans l'alcool méthylique puis l'acétate d'éthyle, le point de fusion est de 259-260° (bloc Maquenne) 253° (banc de Kofler). Cet alcaloïde pour lequel est proposé le nom de *vincéine* forme des

(1) *Mededeel. uit's Lands Plantentuin*, **7**, 1890, p. 63.
(2) *Meededeel. uit's Lands Plantentuin*, 31, 1899, p. 42-45 et 134.

prismes à peine ambrés, très peu solubles à froid dans l'éther, l'alcool éthylique ou méthylique, plus solubles dans les alcools bouillants et le chloroforme. Le pouvoir rotatoire en solution chloroformique ($c = 0{,}50\,\%$) est $[\alpha_D]^{18^\circ} = -56^\circ$. Le chlorhydrate cristallise dans l'alcool en tablettes blanches (F 290° déc.). Ces constantes sont voisines de celles que présente la yohimbine ([3]).

L'absorption ultraviolette (déterminée au moyen de l'appareil de Beckmann) est très marquée pour 2 250 Å, présente un minimum à 2 650 Å, un deuxième maximum à 2 800 Å et décroît jusqu'à 3 000 Å.

Cet alcaloïde présente des réactions colorées très nettes : teinte jaune vif à froid avec l'acide nitrique concentré, rose-violacée avec l'acide phosphorique et la vanilline au B. M. bouillant, jaune-orangée à froid devenant rose-violacée au B. M. avec le paradiméthylamino-benzaldéhyde en solution alcoolique et l'acide chlorhydrique, bleue-violacée virant au vert-jaunâtre avec le réactif sulfo-molybdique, violacée avec l'acide sulfurique et le bichromate de potassium, bleue-verdâtre avec l'acide sulfurique et le chloral. Beaucoup de ces réactions caractérisent le noyau indol et certaines sont très voisines de celles qui ont été décrites pour la yohimbine et l'akuammidine ([4]). L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants : C % 70, 39; H % 7,16; N % 7,72, correspondant à une formule en $C_{21}H_{26}N_2O_3$ (calculé %, C 71,18; H 7,34; N 7,90), qui l'apparente également au groupe de la yohimbine.

Le dosage des groupements méthoxylés correspond à la présence d'un OCH_3 dans la molécule de cet alcaloïde; il s'agit vraisemblablement d'un carbométhoxyle, puisque, après saponification par la potasse alcoolique pendant 6 h, puis addition d'acide, a été précipitée une substance ne renfermant plus de groupement méthoxylé.

Les *tiges feuillées*, moins riches que les racines en alcaloïdes (0,50 %) renferment, outre des stérols, des caroténoïdes et de l'acide ursolique, un dérivé flavonique dont l'isolement est en cours.

Les *fruits* encore verts contiennent 0,40 % d'alcaloïdes.

Au point de vue physiologique, la plante est peu toxique : une dose de racines correspondant à 10 g/kg, injectée à la souris par voie sous-cutanée est parfaitement tolérée.

A la dose de 0,05 g/kg et par voie sous-cutanée, les alcaloïdes totaux amènent une mortalité de 20 %, l'alcaloïde cristallisé une mortalité de 40 %. Aussi bien chez le chien que chez le lapin, l'injection intraveineuse d'une quantité de racine correspondant à 0,10 g/kg provoque une hypotension de plusieurs centimètres de mercure (30 à 40 mm), il en est de même avec

([3]) H. Heinemann, *Ber. der deustch. chem. Ges.*, 67, 1934, p. 21.

([4]) Raymond-Hamet, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux,* 90, 1952, p. 178-193.

les alcaloïdes totaux à la dose de 5 mg/kg. Chez le chien, si l'on injecte par la suite de l'adrénaline par voie intraveineuse (1/100[e] de milligramme par kilogramme), il se produit non pas une hypertension mais une hypotension, l'action de cette hormone est inversée; les préparations de *Vinca rosea* et les alcaloïdes totaux se comportent donc comme des sympatholytiques.

Sur l'intestin isolé de rat ou de lapin, on constate, aussi bien avec les préparations de plante qu'avec les alcaloïdes, à faibles doses une augmentation du péristaltisme, à fortes doses une chute du tonus.

Le *Vinca rosea* doit donc être ajouté à la liste des nombreuses Apocynacées à alcaloïdes indoliques et sympatholytiques.

PHYSIOLOGIE. — *Sur une notion d'intervalle temporel de discrimination sensitive.* Note (*) de MM. **Théophile Alajouanine, Jean Scherrer, Jacques Barbizet,** Mme **Maryvonne Le Hénaff** et M. **Pierre Buser**, présentée par M. Léon Binet.

Un intervalle de discrimination sensitive temporel, nécessaire à deux stimulations cutanées successives, pour être perçues en tant que phénomènes indépendants, est individualisé. Cet intervalle, dont la durée est assez élevée, paraît relativement fixe chez le même sujet, quelque peu variable d'un sujet à l'autre, indépendant de la région stimulée. Au-dessous de cet intervalle, la discrimination temporelle est remplacée par un phénomène d'addition.

La notion de discrimination spatiale sensitive a été étudiée depuis de nombreuses années; le meilleur exemple en est la classique discrimination entre deux points cutanés, stimulés à l'aide du compas de Weber. On sait que le pouvoir de séparation spatiale entre deux points est par exemple très grand au niveau de la langue ou de la pulpe de l'index, relativement faible sur les téguments thoraciques et abdominaux.

Il nous a paru intéressant de préciser s'il existait ou non un équivalent temporel de cette discrimination spatiale, c'est-à-dire un intervalle minimum nécessaire et suffisant pour que deux stimulations électriques successives soient distinguées l'une de l'autre, et dans l'affirmative, quels étaient les caractères de cet intervalle temporel.

La technique que nous avons employée consiste dans l'application chez l'homme d'une méthode de double choc électrique, méthode classique en électrophysiologie animale. L'appareillage utilisé permettait de varier les caractères d'intensité et de durée de chaque choc, ainsi que l'intervalle séparant les deux chocs.

Il apparaît qu'*au-dessus d'une certaine zone temporelle critique les deux chocs électriques sont nettement distingués dans le temps*, en tant que deux

(*) Séance du 4 mai 1953.

sensations successives; qu'au-dessous de cette zone, les deux chocs se confondent. Dans la zone critique elle-même la notion exacte de la sensation est plus malaisée à définir. Mais, fait majeur, cette zone temporelle critique est peu étendue. Il en découle la possibilité d'admettre l'existence d'un niveau physiologique assez nettement déterminé au-dessus duquel une discrimination temporelle peut se faire. Afin d'obtenir un chiffre précis donnant l'intervalle minimum de discrimination temporelle, il est d'ailleurs possible d'avoir recours à une appréciation statistique des sensations, c'est-à-dire de pratiquer un assez grand nombre de stimulations en double choc dont les intervalles se situent dans cette zone critique. Il apparaît alors que cette zone intermédiaire se subdivise en une partie dans laquelle la perception tend vers la fusion des deux chocs et une autre partie où ceux-ci se séparent nettement.

L'intervalle de discrimination temporelle sensitive ainsi défini, a été étudié par nous sur soixante sujets. Nos constatations montrent que cet intervalle est dans l'ensemble d'un ordre de grandeur assez élevé, puisqu'il se situe *entre* 40 et 120 ms. Cet intervalle est indépendant de la taille et du type des électrodes de stimulation cutanée utilisées. Il l'est aussi dans certaines limites par rapport à la forme et à la durée des impulsions électriques de stimulation : impulsions à type de pointe de 30 μs ou impulsions rectangulaires allant de 100 μs à 10 ms. L'intervalle est identique aussi bien lorsque les deux stimulations successives ont été portées sur le même point des téguments ou en deux points voisins séparés de 1 à 2 cm. Enfin il existe une fixité satisfaisante de l'intervalle chez le même sujet, dans les mêmes régions, à plusieurs jours, semaines ou mois d'intervalle.

L'influence de l'intensité des chocs de stimulation sur la durée de l'intervalle est certaine. Lorsque les deux chocs sont liminaires, l'intervalle est maximum; il diminue nettement lorsque l'intensité est augmentée, mais paraît tendre vers une limite inférieure, avant que les chocs ne prennent un caractère douloureux. Cette diminution de la valeur de l'intervalle est de l'ordre de 30 à 60 ms. L'intervalle de discrimination temporelle cutanée des *diverses régions du corps* que nous avons pu étudier, ne présente pas les importantes différences que l'on connaît pour la discrimination spatiale. En première approximation il est même possible d'admettre que *l'intervalle temporel est uniforme sur l'ensemble des téguments.* Néanmoins, le comportement de la perception de l'intervalle au niveau des diverses régions cutanées ne paraît pas identique lorsqu'on varie l'intensité des chocs de stimulation. Dans les régions d'innervation cutanée pauvre, une augmentation d'intensité des chocs diminue davantage les intervalles que dans une région à innervation riche. La limite inférieure vers laquelle tendent les intervalles dans les diverses régions semble cependant voisine, sinon identique, et se situe à des chiffres allant de 40 à 80 ms.

Variable selon l'intensité des deux chocs de stimulation, l'intervalle l'est aussi dans une certaine mesure d'un sujet à l'autre. Ici encore les différences restent relativement peu importantes : selon les sujets, on trouve des moyennes de 50 à 100 ms sur une série de mesures.

Lorsque l'intervalle qui sépare les deux stimulations électriques se situe *au-dessous de la zone de fusion* des sensations, il se fait une addition des deux stimuli sous la forme d'une sensation plus forte. Cette sensation accrue ne paraît pas pouvoir être distinguée nettement d'une sensation qu'aurait produit un seul choc plus intense. La sommation se fait aussi bien lorsque les deux stimuli sont portés au même endroit que lorsqu'ils sont séparés par une distance de 1 à 2 cm, distance insuffisante pour leur discrimination spatiale. Si la distance qui sépare les deux points stimulés est plus grande, il n'existe pas d'addition. Mais cette addition est remplacée par une impression de simultanéité. Cette *notion de simultanéité* se retrouve avec une netteté satisfaisante même lorsque les deux chocs sont appliqués aux deux membres différents, symétriques ou homolatéraux. La sensation de simultanéité fait place à une sensation de deux perceptions décalées lorsque l'intervalle entre les deux stimulations est du même ordre de grandeur que celui qui est nécessaire pour percevoir comme séparés dans le temps deux stimulations appliquées au même point cutané.

Nous n'avons eu en vue jusqu'à présent que la notion de discrimination temporelle pour des stimulations cutanées. Le même phénomène se retrouve également, croyons-nous, pour des perceptions proprioceptives avec un intervalle du même ordre de grandeur.

PHYSIOLOGIE COMPARÉE. — *Curarisation musculaire et curarisation électrique chez le poisson* Electrophorus electricus *L.* Note de MM. **Carlos Chagas**, **Daniel Bovet** et **Lauro Sollero**, présentée par M. Robert Courrier.

Au cours de recherches sur la gymnote *Electrophorus electricus L.*, du bassin amazonien, Albe-Fessard et Chagas (1) ont montré que l'action de la *d*-tubocurarine se traduisait, sur la préparation d'organe électrique en perfusion par une perte de l'excitabilité indirecte et par la disparition de la décharge électrique correspondante.

Il a paru intéressant d'étendre à l'animal entier les résultats obtenus sur l'organe électrique.

Les expériences ont été réalisées sur 30 exemplaires d'*Electrophorus electricus L.* provenant de l'Ile de Marajo, d'un poids de 1 à 6 kg et conservés en aquarium au laboratoire. La respiration des animaux, maintenus hors

---

(1) *C. R. Soc. Biol.*, 145, 1951, p. 348.

de l'eau pendant la durée de l'expérience, était assurée par un courant d'eau aérée à travers les branchies. Les décharges provoquées par une excitation manuelle se trouvaient recueillies par deux électrodes fixées sur la nageoire ventrale, au niveau de la partie antérieure et de la portion médiane du corps et observées sur un oscillographe cathodique; dans un certain nombre d'expériences, l'effet de la fatigue était enregistré photographiquement sur un film en mouvement continu.

L'injection des substances curarisantes a été réalisée directement dans le cœur mis à nu; le flaxedil [tri-iodoéthylate de tri-(diéthylaminoéthoxy)-1.2.3-benzène] a été utilisé dans presque toutes les expériences, la *d*-tubocurarine, l'iodure de décaméthonium et l'iodure de succinylcholine s'étant révélés plus toxiques.

L'injection d'une substance curarisante est suivie chez le Poisson d'une paralysie musculaire progressive qui se traduit par une diminution puis une disparition des mouvements spontanés ou réflexes par l'arrêt des mouvements respiratoires du plancher buccal et des branchies, et par un relachement caractéristique de la mâchoire. Une dose de 1 à 3 mg/kg provoque des effets inconstants; l'injection intracardiaque de 5-10 mg provoque régulièrement une paralysie complète pendant 2 h 30 mn à 6 h, suivie d'un retour progressif à la normale; au bout de 8 h, l'animal retrouve son équilibre et nage normalement en général quoiqu'il soit encore très fatigable à ce stade; 24 h après l'intervention, il a repris l'apparence et la mobilité d'un animal normal.

En même temps que s'installe la paralysie musculaire, les décharges électriques consécutives à la stimulation de l'animal s'atténuent progressivement atteignant, 1 ou 2 h après l'injection de la substance curarisante, un voltage très faible par rapport au voltage initial, qui atteint généralement 180 à 250 V dans les conditions expérimentales mises en œuvre. Sur dix essais correspondants à des poissons traités par des doses de flaxedil s'échelonnant entre 1 et 15 mg, les valeurs observées (exprimées en pourcent du voltage de la décharge de l'animal normal) ont été de 0,07 % (2 expériences), 0,1 % (2 expériences), 0,2 % (2 expériences) et entre 0,5 et 0,9 % (4 expériences). La tension de la décharge réflexe est tombée dans un essai à 0,01 % du voltage initial dans une expérience où la dose de flaxedil avait été de 20 mg/kg.

Le rythme selon lequel le potentiel de décharge de l'organe électrique s'abaisse puis retourne progressivement à la normale est particulièrement remarquable. Nous rapporterons à titre d'exemple l'observation d'un *Electrophorus* traité par 5 mg de flaxedil, par voie intracardiaque. Dans une première phase, l'on observe une curarisation électrique relativement rapide, puisqu'à une tension correspondante à 200 V pour l'animal normal succèdent des valeurs de 90, 8, 1 et 0,18 V au bout de 2, 5, 10 et 60 mn après l'injection. A partir de ce moment, la tension de décharge se stabilise,

et elle se trouve à 0,3 V 4 h 30 mn et 6 h après l'injection de flaxedil, alors que l'animal a repris ses mouvements de déglutition, et recommence à nager. Le voltage de décharge n'est encore que de 3 V au bout de 24 h, de 150 V après 48 h et retourne à la normale après 72 h seulement.

Dans d'autres essais, la paralysie est plus durable encore, et le retour du voltage initial ne s'effectue qu'en 96 h.

Les tracés recueillis sur les animaux au cours de la curarisation ou pendant les phases de post-curarisation indiquent une grande fatigabilité, les décharges successives étant régulièrement moins hautes que la décharge initiale.

L'injection de *d*-tubocurarine, à une dose de 2 mg/kg, a été également suivie par une curarisation musculaire, et une diminution prolongée du potentiel de décharge de l'organe électrique.

L'effet du flaxedil a été également étudié sur des fragments d'organes électriques isolés prélevés sur les poissons préalablement curarisés et sur lesquels l'évolution des décharges électriques directes et nerveuses était suivie par l'enregistrement photographique du tracé fourni par l'oscillographe cathodique.

Les essais ont montré que la réponse immédiate, directe, subsiste intégralement chez l'animal en état de curarisation électrique, alors que la réponse à longue latence, d'origine nerveuse est complètement abolie.

Les expériences qui précèdent montrent que, chez les poissons électriques *Electrophorus electricus*, l'injection de curares (flaxedil, *d*-tubocurarine) entraîne simultanément une paralysie neuromusculaire typique et une forte diminution du potentiel de décharge de l'organe électrique stimulé par voie indirecte.

A la suite de la curarisation, la réponse normale de l'organe électrique ne se rétablit que très progressivement et toujours beaucoup plus lentement que la réponse musculaire.

L'absence de toute décharge efficace chez des animaux d'expériences qui ont par ailleurs repris un comportement normal, indique la possibilité d'une dissociation dont l'explication nous échappe encore entre la curarisation de la synapse neuro-musculaire et l'interruption de l'activité de l'organe électrique.

GÉNÉTIQUE. — *Fréquence des mutations visibles dans deux populations naturelles de* Drosophila melanogaster. Note de M. **Ernest Bösiger**, présentée par M. Maurice Caullery.

L'analyse de deux populations naturelles de *Drosophila melanogaster* montre que 82 % des femelles testées ou des mâles avec lesquels elles se sont accouplées, portaient de 1 à 7 mutations visibles à l'état hétérozygote. La fréquence des couples avec 0, 1, 2, ..., 7 mutations correspond, aux erreurs techniques près, à la distribution de Poisson.

Une recherche antérieure a montré que le gène « *cinnabar* » se trouve en fréquence considérable dans une population naturelle de *Drosophila melanogaster*. Il m'a paru intéressant de chercher toutes les mutations visibles qui se trouvent dans cette population à l'état hétérozygote. Dans ce but, j'ai analysé, en 1951 et 1952, deux populations naturelles de *Drosophila melanogaster* : la première vivant au lieudit Birskopf à Bâle (Suisse) et la seconde dans la cave des vins « Union » à Banyuls-sur-Mer (Pyrénées-Orientales). Ces populations, notamment celle de Banyuls, se développent dans des lieux où l'influence de l'homme se fait sentir. Nous considérons néanmoins de telles populations comme naturelles et non expérimentales. Elles sont d'ailleurs les seules de cette espèce qui existent en Europe.

J'ai employé la technique suivante : les femelles capturées aux deux endroits déjà mentionnés ont été isolées en tubes de culture et, de la F_1 de chacune d'elles, sept couples ont été constitués. Spencer [1] a montré que, dans ces conditions, on retrouvera en moyenne, en F_2, 87 % des mutations présentes à l'état hétérozygote chez les femelles capturées ou chez les mâles qui se sont accouplés avec elles. Dans les deux tableaux sont incluses seulement des mutations qui apparaissent à partir de la F_2 dans de si nombreux individus, qu'il était facile de les distinguer de phénocopies sporadiques. La plupart de ces mutations sont du reste maintenant constituées en souches pures.

Tableau I.

Population.	Nombre de ♀ testées.	Nombre de ♀ stériles.	Nombre de ♀ fertiles.	% des ♀ fertiles.	Couples avec 1-7 mutations. Nombre.	Couples avec 1-7 mutations. Fréquence.
Birskopf (1951)...	150	36	114	76,0	76	66,6
Birskopf (1952)...	167	39	128	76,6	106	82,8
Banyuls (1952)...	355	39	316	89,0	259	82,0

Le tableau ci-dessus montre que, dans l'ensemble, 672 femelles ont été étudiées; 114 sont restées stériles. La fréquence des femelles fertiles est plus élevée dans la population très dense de Banyuls, qui atteignait, au moment de la prise de l'échantillon, un effectif de plusieurs millions de mouches, tandis que la population du Birskopf était constituée de quelques centaines d'individus seulement. L'augmentation de la fréquence des couples contenant des mutations visibles dans la population du Birskopf, de 66,6 % en 1951 à 82,8 % en 1952, est sans doute due aux progrès réalisés dans la technique de détection des mutations visibles.

Le deuxième tableau indique le nombre et la fréquence des couples

(1) *Advances in Genet.*, 1, 1947, p. 359-402.

porteurs de 0 à 7 mutations. Le nombre d'événements considérés (0, 1, ... mutations) est petit, tandis que le nombre des échantillons (couples) est grand. Dans ces conditions, si le nombre des mutations est dû au hasard, il fallait s'attendre à trouver une distribution de Poisson.

TABLEAU II.

Nombres observés et théoriques des couples avec 1-7 mutations.

Population.	0.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Test χ^2.
Birskopf (1951).									
Nombre observé	38	37	21	9	5	3	1	0	P > 0,20
En %	33,5	32,5	18,4	7,9	4,4	2,6	0,9	0	
Nombre théorique	31,4	40,5	26,1	11,2	3,6	0,9	0,2	0,04	
Birskopf (1952).									
Nombre observé	22	29	29	24	13	4	6	1	P < 0,30
En %	17,2	22,6	22,6	18,7	10,1	3,1	4,7	0,8	
Nombre théorique	15,1	32,2	34,5	24,6	13,2	5,6	2,0	0,6	
Banyuls (1952).									
Nombre observé	57	84	74	47	24	21	9	0	P < 0,01
En %	18,0	26,6	23,4	14,9	7,6	6,6	2,8	0	
Nombre théorique	43,3	86,1	85,5	56,7	28,2	11,2	3,7	1,0	

Pour les populations du Birskopf, les nombres théoriques ne s'éloignent en effet pas trop des nombres observés. Les écarts se produisent dans le même sens pour les trois populations : trop de couples sans mutations d'une part et avec 4-6 mutations d'autre part. Des imperfections et des erreurs d'ordre technique expliqueraient assez bien ces écarts. Des mutations affectant par exemple le nombre de soies ou de nervures des ailes peuvent échapper, même à une observation assez minutieuse. Par contre, l'observateur est amené malgré lui à examiner plus soigneusement la population dans laquelle une première mutation a été trouvée, et la chance d'en trouver d'autres est augmentée. De plus, j'ai constitué des souches à partir des mouches portant en F_2 des mutations visibles. De nouvelles mutations, découvertes en F_3 ou F_4 dans ces seules souches ont également été incluses dans les tableaux, puisqu'il s'agissait de trouver le plus grand nombre possible des mutations présentes dans ces populations. Enfin des gènes avec effets pléiotropes peuvent figurer dans les tableaux comme s'il s'agissait de plusieurs mutations. On comprend alors que ces causes d'erreur donnent, par rapport à la distribution de Poisson, un nombre trop élevé de femelles sans mutation et de femelles qui en ont plusieurs. Pour les deux populations du Birskopf, il est bien assuré que les écarts sont dus au hasard. Pour la population de Banyuls, le test du χ_2 indique

un écart significatif, qu'il faut probablement expliquer par les causes d'erreur mentionnées.

La théorie néo-darwinienne de l'évolution suppose que des mutations apparaissent constamment dans les populations naturelles et fournissent le matériel sur lequel agit la sélection. On a souvent reproché à tort aux néo-darwinistes de se baser surtout, notamment en ce qui concerne la production de mutations, sur des recherches de laboratoire faites dans des conditions très différentes de celles qui règnent dans la nature. L'analyse présentée dans cette Note montre bien que, dans des populations naturelles de *Drosophila melanogaster*, un grand nombre de mutations est toujours à la disposition de la sélection, qui en élimine certaines ou en fixe d'autres, selon les conditions du milieu. Elle apporte ainsi, une fois de plus, une confirmation à la théorie néo-darwinienne.

BIOLOGIE. — *Répercussions de la section du tractus porto-tubéral hypophysaire sur la gonadostimulation par la lumière chez le Canard domestique.* Note (*) de MM. **Ivan Assenmacher** et **Jacques Benoit**, présentée par M. Robert Courrier.

La section totale du tractus porto-tubéral, à l'exclusion de toute lésion nerveuse associée, entraîne chez le Canard une régression testiculaire maximum. Il existe vraisemblablement une relation fonctionnelle étroite entre la neurosécrétion présente dans la zone des anses nerveuses de l'éminence médiane, la vascularisation porte hypophysaire et le conditionnement des gonades par la préhypophyse.

La structure histologique de l'éminence médiane (E. M.) de la neurohypophyse de l'Oiseau et du réseau capillaire primaire du système porte hypophysaire (le réseau capillaire sous-tubéral) qui court à sa surface suggère la possibilité de l'existence à ce niveau d'un lien neuro-vasculaire : une multitude d'anses nerveuses très fines issues du faisceau hypothalamo-hypophysaire sont disposées à quelques μ ou fractions de μ de la surface de l'éminence, c'est-à-dire immédiatement au-dessous du réseau capillaire sous-tubéral (Benoit et Assenmacher, 1950, 1951; Assenmacher, 1951). Cette hypothèse se trouve renforcée par le fait que le secteur de la couche superficielle de l'E. M. qui est particulièrement riche en ces anses nerveuses et qui s'étend du haut de l'éminence médiane jusqu'au niveau du tractus porto-tubéral, se révèle également riche en fines granulations « neurosécrétoires » mises en évidence par la réaction de Gomori, appliquée à l'hypothalamus par Bargmann en 1949 (Benoit et Assenmacher, 1951, 1952). Nous avons, depuis, tenté de soumettre ces vues à la sanction de l'expérimentation. Chez les Oiseaux, l'indépendance anatomique du tractus porto-tubéral qui contient les veines portes hypophysaires et de la tige

(*) Séance du 11 mai 1953.

infundibulaire permet de léser électivement l'un ou l'autre de ces éléments.

Dans deux communications présentées ici-même [1], nous avons relaté l'influence des sections hautes et basses des voies nerveuses hypothalamo-hypophysaires sur le conditionnement sexuel du Canard. Après section du faisceau hypothalamo-hypophysaire, la neurosécrétion Gomori + ne subsiste qu'en amont de la lésion. Or, dans les cas de section haute du faisceau, quand le réseau capillaire sous-tubéral est au contact d'une zone de l'E. M. dépourvue de neuro-sécrétion, les gonades s'atrophient rapidement.

Nous présentons dans cette Note les résultats de sections du tractus porto-tubéral lui-même. Huit canards Pékin mâles furent opérés au printemps. Le tractus porto-tubéral, abordé par voie orbitaire, fut sectionné, et, dans certains cas, nous interposâmes entre les deux moignons du tractus une petite lame de sclérotique. Les animaux vécurent librement pendant l'été et furent soumis en automne pendant un mois à un éclairage artificiel. Ils furent sacrifiés environ six mois après leur opération. La région hypothalamo-hypophysaire fut coupée en série et les lames colorées alternativement au Bodian et au Gomori. Les résultats peuvent être répartis en deux groupes, selon l'aspect de la lésion :

a. Tractotomies complètes (*section du tractus porto-tubéral*). — Chez quatre sujets le tractus porto-tubéral a été interrompu totalement avec ou sans interposition d'une lame de sclérotique. La région du moignon du tractus en rapport avec la pars distalis (P. D.) est occupée par une série de vastes poches sanguines, communiquant entre elles et avec le sinus caverneux. Dans ces poches débouchent quelques gros vaisseaux émanant de la P. D. et qui, par leur emplacement et leur aspect rappellent des portions terminales de veines portes. D'autres connexions vasculaires se sont établies entre la P. D. et la région supra-sellaire, mais sans contact avec l'E. M. Le réseau capillaire sous-tubéral est drainé par de courtes veinules vers les sinus caverneux soit directement soit par l'intermédiaire du système des gros sacs sanguins. Aucune régénération de vaisseaux drainant directement le réseau capillaire sous-tubéral vers la P. D. ne s'est produite. Seules les veines portes postérieures descendent de la lame tubérale à la P. D., drainant la région du réseau capillaire sous-tubéral qui est au contact d'une zone de l'E. M. dépourvue de neurosécrétion Gomori +. L'E. M. de même que la tige et la pars nervosa ont une structure normale. La P. D. de ces animaux présente une zone centrale atrophiée mais vasculaire. Les testicules de ces quatre sujets sont involués (2T = respectivement 2,82 g, 1,08 g, 0,81 g, 0,58 g).

---

(1) I. Assenmacher et J. Benoit, *Comptes rendus*, **235**, 1952, p. 1547; **236**, 1953, p. 133.

b. Tractotomies incomplètes. — Chez quatre autres sujets une partie des éléments du tractus a été épargnée, une autre s'est peut-être régénérée, grâce en particulier au déplacement secondaire de la lame de sclérotique. Dans ces quatre cas, un grand nombre de veines portes antérieures quasi-normales assurent la liaison entre le réseau capillaire sous-tubéral et la P. D. On n'observe pas de poches sanguines comme dans les cas précédents. E. M., tige et pars nervosa, ont un aspect normal. La P. D. présente, dans ces cas également, une zone centrale atrophique, mais vascularisée.

Les testicules sont fortement conditionnés (2 T = 55 g, 81 g, 86 g, 94 g). En somme, nous observons dans tous les cas un parallélisme frappant entre la subsistance des connexions vasculaires allant du réseau capillaire sous-tubéral (dans sa portion correspondant à la zone superficielle riche en neurosécrétion de l'E. M.) à la P. D. d'une part, et le conditionnement sexuel d'autre part. Sans doute une intervention au niveau d'un segment quelconque du système porte hypophysaire entraîne-t-elle toujours des troubles circulatoires au niveau de la pars distalis. Cependant cette zone atrophique centrale n'a jamais une extension qui pourrait expliquer à elle seule l'atrophie génitale. Rappelons qu'en cas d'hypophysectomie incomplète, un reliquat préhypophysaire de l'ordre de 1/4 ou 1/5e seulement du poids normal de la préhypophyse assure un conditionnement quasi normal des tubes sexuels et du tissu interstitiel. (Benoit, 1937). Nos résultats expérimentaux plaident en faveur de l'hypothèse de l'existence d'une relation entre la neurosécrétion présente dans la zone des anses nerveuses de l'E. M., la vascularisation porte hypophysaire et le conditionnement sexuel par la préhypophyse.

RADIOBIOLOGIE. — *Action associée de la streptomycine et de l'hématopoïétine sur les Souris soumises à une irradiation X mortelle.* Note de MM. **Paul-Edouard Genaud** et **Robert Meot**, présentée par M. Antoine Lacassagne.

Le traitement du syndrome d'irradiation aiguë a fait l'objet de nombreuses recherches. Le résultat de ces études est différent selon qu'il s'agit de prévenir ou de guérir les radiolésions.

Le traitement préventif, généralement basé sur le concept de la libération de radicaux oxydants par les radiations ionisantes, dispose d'une gamme étendue et variée de substances qui empêchent l'apparition des lésions, à condition d'être administrées *juste avant* l'irradiation, en général quelques minutes auparavant; administrées après l'irradiation, elles sont inopérantes à de très rares exceptions près et sous réserve qu'elles soient injectées dans ce cas *immédiatement après* l'irradiation [1].

---

[1] J. Loiseleur et G. Velley, *Comptes rendus*, **236**, 1950, p. 529.

Le traitement curatif n'est pas étiologique mais symptomatique et il est loin d'être aussi efficace. L'infection, la panmyélophtisie, les hémorragies, le déséquilibre hydroélectrolytique sont les principaux troubles que l'on s'efforce de combattre avec un succès variable selon les expérimentateurs et les espèces animales.

De nombreux travaux, notamment ceux de Miller et al. (2), ont montré que les antibiotiques permettaient de réduire sensiblement la mortalité des souris irradiées.

Nous avons cherché à accentuer cette baisse de mortalité en adjoignant à l'antibiotique de l'hématopoïétine dont l'action sur la réaction réticulocytaire et l'origine ont été récemment étudiées par Gley dans un important travail (3). L'hématopoïétine ou hormone de l'hématopoïèse, dont l'existence annoncée pour la première fois par Carnot et Deflandre et confirmée ultérieurement, est fabriquée principalement par la rate et est libérée notamment dans le sang des animaux rendus anémiques par saignée.

Quatre lots de souris de dix chacun ont été irradiés dans les conditions suivantes :

Appareil Siemens : 190 kV; 10 mA; 160 r/m à 40 cm; distance source-objet : 40 cm; diamètre champ : 28 cm; filtre de 1 mm en aluminium.

Dose d'irradiation : 700 r.

L'hématopoïétine a été administrée sous forme de sérum de cheval de deuxième saignée, à raison de 1 cm^3 par jour. L'antibiotique utilisé fut la streptomycine à la dose de 6 mg par jour. Les injections sous-cutanées ont été pratiquées à partir du 4e jour après l'irradiation.

Lot n° 1 : aucun traitement (témoin).
Lot n° 2 : hématopoïétine.
Lot n° 3 : streptomycine.
Lot n° 4 : hématopoïétine + streptomycine.

Au 30e jour après l'irradiation, les taux de survie étaient :

Lot n° 1 : 0 %.
Lot n° 2 : 0 %.
Lot n° 3 : 70 %.
Lot n° 4 : 100 %.

Ainsi, l'association streptomycine-hématopoïétine a sauvé la totalité des animaux alors que tous les témoins non traités sont morts.

Le taux des réticulocytes suivi tous les jours s'est maintenu à une valeur sensiblement normale, alors que celui des témoins a baissé régulièrement jusqu'à la mort.

---

(2) *J. Lab. and. Clin. Med.*, **39**, 1952, p. 462.

(3) *Bull. Acad. Nat. Méd.*, **116**, 1952, p. 521.

Le taux de mortalité des animaux traités à la streptomycine seule (lot n° 3) a été du même ordre que celui constaté par Miller et al. Quant aux animaux recevant uniquement de l'hématopoïétine, ils se sont comportés comme les témoins, aucun n'ayant survécu. Une explication possible de cette constatation est que les souris irradiées meurent pour plusieurs raisons, dont les principales semblent être l'infection et les lésions de la moelle osseuse, plus ou moins dépendantes entre elles d'ailleurs. Le fait de supprimer seulement l'une de ces causes n'empêche pas la mort. On ne peut espérer une survie appréciable qu'en traitant à la fois les deux causes. D'ailleurs, outre l'infection et l'atteinte de la moelle osseuse, l'irradiation s'accompagne d'autres troubles et en particulier du syndrome hémorragique isolé par Lacassagne ([4]). Les hémorragies sont relativement peu importantes chez la souris; elles sont beaucoup plus marquées chez d'autres animaux, comme le chien, le porc ou la chèvre. Il n'est donc pas certain que les résultats obtenus sur la souris se retrouvent chez ces animaux et dans ce cas des moyens thérapeutiques supplémentaires seraient nécessaires.

Les expériences précédentes sont enfin à rapprocher de celles de Jacobson ([5]) sur le rôle de la rate en matière de protection contre les effets de l'irradiation; or, l'hormone hématopoïétique s'élabore principalement dans la rate.

PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le dosage spectrophotométrique de l'acide et de l'amide nicotiniques.* Note (*) de Mlle **Anne-Marie Le Clerc** et M. **Pierre Douzou**, présentée par M. Maurice Javillier.

La spécificité et la reproductibilité des dosages spectrophotométriques de l'acide et de l'amide nicotiniques sont fonction des conditions du milieu ([1]), ([2]), ([3]) au sein duquel s'effectue la réaction de König limitée à son premier stade.

Dans le but de déterminer les conditions dans lesquelles on pourrait obtenir l'une et l'autre de ces propriétés, nous avons procédé à l'étude des courbes de virage des produits formés.

C'est à pH 5,9 que nous avons fait agir le bromure de cyanogène 2 mn au bain-marie à 80°C, sur les principaux dérivés de l'acide β-pyridine-monocar-

---

([4]) *C. R. Soc. Biol.*, 86, 1922, p. 668.

([5]) *Cancer Res.*, 12, 1952, p. 315.

(*) Séance du 11 mai 1953.

([1]) D. E. Hugles, *Biochem J. G. B.*, 45, n° 5, 1949, p. 24.

([2]) A. Mueller et S. H. Fox, *J. Amer. Pharm. Ass. Sci. Ed.*, 40, 1951, p. 513.

([3]) M. Vacher et O. Tounichon, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 31, n° 5-6, 1949, p. 944.

boxylique, sur l'acide isonicotinique ainsi que sur la pyridine et ses dérivés méthylés en α, β et γ. Après refroidissement, les modifications successives de ces milieux [acide, neutre et très alcalin (NaOH à 3 %)] nous ont permis en chaque cas de caractériser trois substances correspondant à trois formes symbolisées respectivement par les lettres A, B et C.

Dans tous les cas le passage de l'une à l'autre des formes A et B est rapide et réversible, celui de la forme B à la forme C est lent et irréversible.

Ces formes, ainsi que l'indique le tableau suivant, sont différentes quant à la position de leur maximum d'absorption et à la valeur de leur coefficient d'extinction (*d*) rapporté à 10 μg/cm³ sous une épaisseur de 1 cm.

	Forme A (acide).		Forme B (neutre).		Forme C (alcaline).	
	λ_M(*).	*d.*	λ_M.	*d.*	λ_M.	*d.*
Pyridine	3230	0,047	3990	1,8	3690	1,2
α-picoline	3250	0,025	4080	0,08	3735	0,038
γ- »	3500	0,015	4010	0,29	3800	0,05
β- »	–	–	3925	0,56	3965	0,018
2.6-lutidine	–	–	3950	0,019	3700	0,011
Collidine	–	–	3955	0,030	3700	0,013
Acide isonicotinique	–	–	4050	0,40	3780	0,26
» nicotinique	3515	1,96	3900 (pH 12)	2,1	3700	1,94
Amide nicotinique	3225	1,1	3925 (pH 7)	2,42	3500 Fluorescence	1,38
Coramine	3100	0,375	3960	2,18	3630	1,81

(*) λ_M, position du maximum d'absorption en angströms.

On remarque, pour la plupart des produits analysés un effet hypsochrome en milieu acide accompagné d'un effet hypochrome. Il en est de même en milieu très alcalin.

Nous avons pu déterminer les domaines de pH permettant d'effectuer les dosages avec une absolue garantie de reproductibilité. Les diagrammes, relatifs à l'acide et à l'amide nicotiniques reproduisent les courbes de virage obtenues.

L'on ne peut parler de spécificité si l'on base le dosage sur la position des maxima d'absorption. Par contre sont spécifiques :

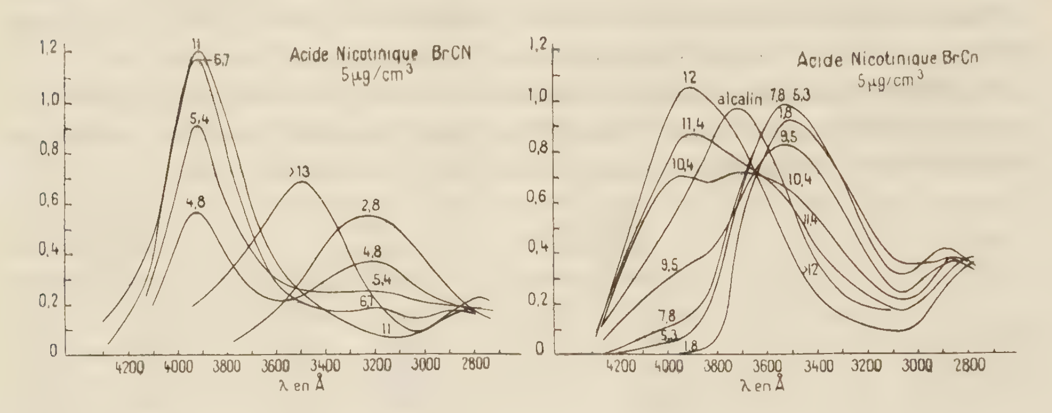
1° pour l'acide nicotinique, la mesure du coefficient d'extinction, égal à 1,96 en milieu de pH 2-3. En présence d'amide, ce pH est le seul qui convienne pour l'application de la méthode de photométrie hétérochrome en bande étroite [4];

---

(4) M. Vacher, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **30**, 1948, p. 348.

2° pour l'amide, le dosage par fluorescence en milieu très alcalin ([5]).

Enfin, l'existence des formes réversibles en milieux acide et neutre permet de penser que le noyau n'est pas affecté de la manière dont l'indiquait Brusse ([6]), dont le schéma niait par ailleurs la réactivité des dérivés substitués en α.



L'étude de ces dérivés, l'isolement et l'analyse de celui que donne l'amide nicotinique soulignent le caractère d'indicateurs des dérivés obtenus, caractère que révèlent les courbes de virage, cependant qu'en milieu alcalin, la fluorescence paraît bien être spécifique du seul groupement amide.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les complexes cobaltiques de l'arginase hépatique et de l'arginine ou d'inhibiteurs concurrents de celle-ci.* Note (*) de MM. **Nguyen-van-Thoai**, **Jean Roche** et **Jean-Marie Verrier**, présentée par M. Maurice Javillier.

Des recherches sur la réactivation de l'arginase par Co^{++}, Mn^{++} ou Ni^{++} ont suggéré l'hypothèse que le constituant métallique de celle-ci participe à la combinaison de l'enzyme au substrat ([1]). De nouveaux faits confirment l'exactitude de cette manière de voir et l'étendent à l'action d'inhibiteurs concurrents.

De l'arginase hépatique hautement purifiée de Bœuf ([2]) a été totalement inactivée par dialyse sous agitation à *p*H 5,0 (2 heures), puis réactivée par incubation (4 h à 30°) en présence de pyrophosphate de sodium à 8 % (*p*H 8,4) et de chlorure de cobalt (1.10^{-3} à 2.10^{-2} M). Cette dernière opération restaure

(5) D. K. Chaudhuri et E. Kodicek, *Biochem. J. G. B.*, 44, 1949, p. 343.

(6) *Pharm. Weekblad*, 85, 1950, p. 569.

(*) Séance du 11 mai 1953.

(1) J. Roche, Nguyen-van-Thoai et J. M. Verrier, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 143.

(2) Préparée par A. Olomucki, selon une technique qui sera décrite ultérieurement.

l'activité enzymatique et provoque la formation d'un complexe métallique coloré de la protéine arginasique, processus qui se traduit par une augmentation de l'absorption des solutions à $\lambda = 5\,240$ Å [1]. Lorsque de la L(+) arginine est ensuite introduite dans le milieu ($0,19 - 5.70.10^{-2}$M) l'absorption à $\lambda = 5\,240$ Å augmente notablement et rapidement (moins de 5 mn), sans

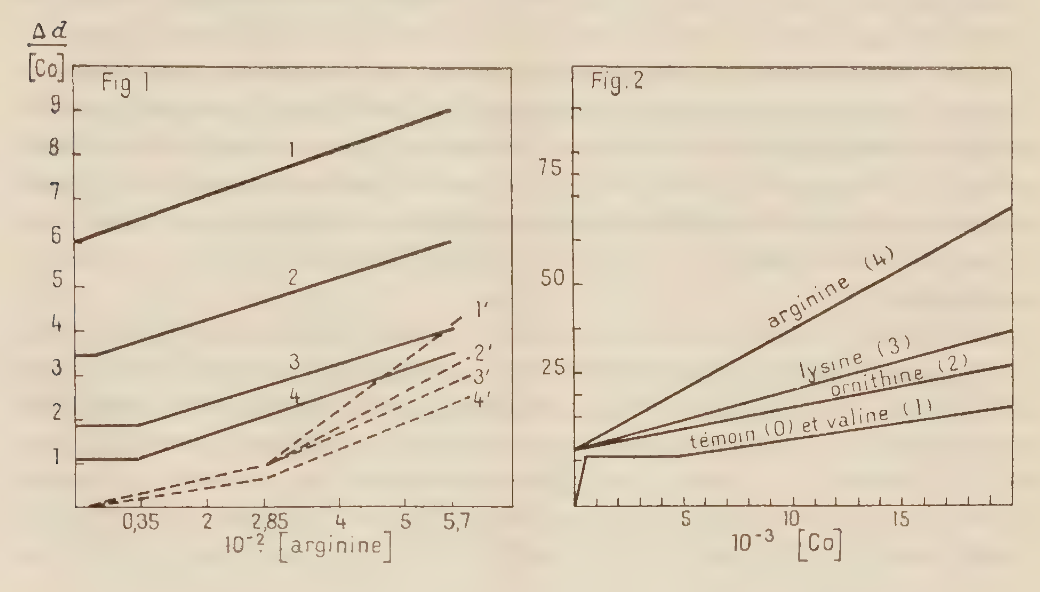


Fig. 1. — Variations de $\Delta d/[\mathrm{Co}]$ en fonction de la concentration en L (+) arginine pure (tracés discontinus) ou additionnée de la protéine arginasique (tracés continus). Courbes des deux séries établies respectivement en présence de $CoCl_2$: (1) 2.10^{-2}M, (2) 1.10^{-2}M, (3) 4.10^{-3}M et (4) 2.10^{-3}M ou en l'absence de ce sel (1′, 2′, 3′, 4′). *Abscisses :* concentration en L (+) arginine (10^{-2}M). — *Ordonnées :* $\Delta d/[\mathrm{Co}]$ = différences des coefficients d'absorption moléculaire ($\lambda = 5240$ Å) de $CoCl_2$, en l'absence ou en la présence de L(+) arginine (trait discontinu) soit en la présence de la protéine enzymatique incubée avec le sel métallique et additionnée ou non de L (+) arginine (trait continu).

Fig. 2. — Variations de l'absorption (Δd) des solutions de concentration croissante en $CoCl_2$, incubées en présence de protéine arginasique (0) ou additionnées de valine (1), d'ornithine (2), de lysine (3) ou de L (+) arginine (4) à concentrations 1.10^{-2}M. *Abscisses :* Δd = différences du coefficient d'absorption moléculaire de $CoCl_2$ ($\lambda = 5240$ Å), en solution pure et en présence de la protéine arginasique seule (0) ou additionnée des acides aminés étudiés (1, 2, 3, 4). — *Ordonnées :* concentration en $CoCl_2$ (10^{-3}M).

modification des caractères du spectre ; aussi sa mesure (spectrophotomètre de Beckman) permet-elle de suivre la formation d'un complexe de la L(+) arginine et de la métalloprotéine. Les résultats obtenus avec une même préparation enzymatique ont été rassemblés dans la figure 1, dont les diverses courbes traduisent l'absorption du complexe cobaltique de l'arginine en l'absence (courbes témoins) ou en la présence de la protéine enzymatique préalablement incubée avec $CoCl_2$ à différentes concentrations (valeurs des ordonnées à l'abscisse zéro).

Il existe, pour chaque concentration en cobalt, une teneur minima du milieu en L (+) arginine à partir de laquelle les variations de l'absorption ($\Delta d/[\mathrm{Co}]$)

sont proportionnelles au taux de l'acide aminé. Or, pour une même préparation enzymatique, cette concentration minima est inversement proportionnelle à l'activité spécifique du complexe : protéine arginasique — Co ([3]). L'affinité du substrat pour l'enzyme ne varie donc pas en fonction de la teneur du milieu en métal, mais en celle du complexe protéidique actif. Il en a été ainsi dans des essais poursuivis en présence de $CoCl_2$ et de $NiCl_2$, les complexes de manganèse étant par ailleurs trop peu colorés pour faire l'objet de la même étude.

Cette interprétation implique que la lysine et l'ornithine, inhibiteurs de l'enzyme par concurrence avec le substrat ([4]), participent également à la formation de complexes du même type, alors que tel ne paraît pas être le cas de la valine dont le pouvoir inhibiteur s'exerce par un autre mécanisme. Or, l'addition des deux premiers acides aminés au complexe : protéine arginasique — Co augmente l'absorption à $\lambda = 5240$ Å et celle du troisième est à cet égard sans action (*fig.* 2).

Conclusions. — Dans les conditions expérimentales adoptées, la combinaison de l'arginase hépatique (réactivée par Co^{++}) à son substrat comporte la formation d'un complexe : apoarginase-cobalt-arginine. La lysine et l'ornithine, inhibiteurs concurrents de celle-ci participent à des complexes analogues, alors qu'il n'en est pas de même de la valine, dont l'action inhibitrice relève d'un autre mécanisme. Le constituant métallique interchangeable de l'arginase (Co, Mn, Ni) paraît jouer un rôle dans l'orientation du substrat par rapport au groupement actif de l'enzyme.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action de la β-mercapto-éthylamine sur l'évolution des acides nucléiques de la rate après irradiation totale par les rayons* X. Note de MM. **Charles Gros**, **Paul Mandel** et **Jean Rodesch**, présentée par M. Maurice Javillier.

Chez le Rat, l'injection de β-mercapto-éthylamine avant l'exposition aux rayons X, réduit la destruction des acides pentose- et désoxypentose-nucléiques de la rate, que l'on observe entre le 4e et le 14e jour après irradiation. On démontre ainsi que la β-mercapto-éthylamine exerce un effet protecteur à la fois au niveau du cytoplasme et du noyau.

Nous avons étudié antérieurement l'action des rayons X administrés en dose unique ([1]) ou en doses fractionnées ([2]) sur les acides nucléiques

---

([3]) Dans l'exemple cité, 1 mg de protéine enzymatique hydrolyse, dans des conditions standardisées, 60 mg de substrat en 10 mn, avec $CoCl_2$ 4.10^{-3} M et 22 mg avec 2.10^{-2} M du même sel [formation d'un complexe inactif en présence d'un excès de cobalt ([1])].

([4]) A. Hunter et C. E. Downs, *J. Biol. Chem.*, 157, 1945, p. 427.

([1]) Ch. M. Gros et P. Mandel, *J. Belge de Radiol.*, 35, 1952, p. 357.

([2]) Ch. M. Gros, P. Mandel et J. Rodesch, *C. R. Soc. Biol.*, 1953 (sous presse).

de la rate. Il nous a paru intéressant de rechercher les modifications éventuelles qu'apporte l'administration de β-mercapto-éthylamine (β. M. E.) aux variations des acides pentose-nucléiques (A.P.N.) et désoxypentose-nucléiques (A.D.N.) de la rate telles que nous les avons décrites. On sait en effet grâce aux travaux de Bacq et Hervé [3] et de Lambert [4], que la β.M.E. réduit considérablement la mortalité des souris et des rats ayant reçu une dose léthale de rayons X.

Nos essais ont porté sur 88 rats Wistar, d'un poids variant de 150 à 270 g. Ces rats étaient répartis en lots homogènes, du même sexe, issus d'une même portée et descendant de croisements répétés entre frères et sœurs à travers plusieurs générations. Les animaux ont reçu uniformément une dose de 700 r en irradiation corporelle totale. (Tension : 180 kV; Filtre : 1 Cu, Distance foyer-rat : 50 cm, Débit : 26 r/mn).

Deux à trois animaux de chaque portée ont reçu 10 mg de β-mercapto-éthylamine pour 100 g de poids animal 3 mn avant irradiation. Les autres ont subi une irradiation simple et ont servi de témoins. Les animaux ont été sacrifiés par saignée respectivement 1, 2, 4, 7, 10, 14 et 21 jours après irradiation. Sur les rates prélevées rapidement, nous avons dosé les acides pentose et désoxypentose-nucléiques selon la technique de Schmidt et Thann-Hauser légèrement modifiée [5].

Les résultats sont consignés dans le tableau et le graphique.

Durée après irradiation (jours).	Nombre d'animaux.		Poids moyen des animaux (g).		Quantités absolues de P. A. P. N. de la rate pour 100 g de poids animal (γ).		Quantités absolues de P. A. D. N. de la rate pour 100 g de poids animal (γ).	
	T.	I.	T.	I.	T.	I.	T.	I.
1......	11	10	165	169	143	142	110	110,9
2......	11	11	202	189	131,2	128	101,6	108,6
4......	6	7	215	231	84,6	147	57,5	96
7......	2	2	175	155	102	135	84	105
10......	2	2	197	205	142	182	126	157
14......	4	3	215	210	235	360	132	192
21......	9	8	268	248	627	570	570	543

T, témoins ayant reçu 700 r;

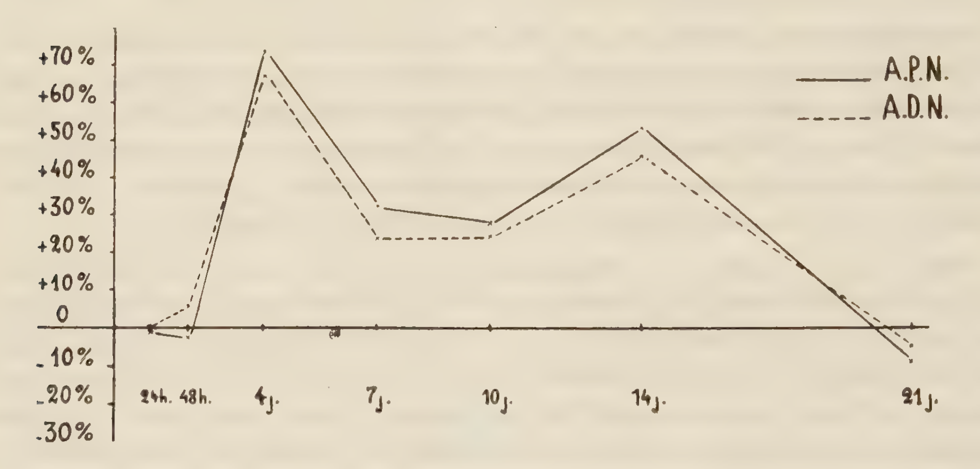
I, animaux traités à la β-mercapto-éthylamine et ayant reçu 700 r.

([3]) Z. M. Bacq, A. Hervé, J. Lecomte et J. Blavier, *Archives internationales de Physiologie*, **59**, 1951, p. 442.

([4]) G. Lambert, J. Maisin et M. Mandart, *C. R. Soc. Biol.*, **146**, 1952, p. 1434.

([5]) *J. Biol. Chem.*, **161**, 1945, p. 83.

L'examen du tableau nous montre que dans la période comprise entre le 4e et le 14e jour, la quantité absolue de l'A.P.N. et de l'A.D.N. de la rate des sujets ayant reçu de la β.M.E. avant l'irradiation, est nettement supérieure à celle des témoins ayant reçu une dose identique de rayons X. La différence oscille entre 25 et 75 % en faveur des sujets traités, comme le montre le graphique.



Le graphique présente les différences en pour-cent entre les quantités absolues d'acides nucléiques de la rate des animaux traités à la β-mercapto-éthylamine et des témoins, à diverses périodes suivant l'irradiation.

Autrement dit, la destruction des acides nucléiques, consécutive à l'irradiation est nettement inférieure entre le 4e et le 14e jour suivant l'irradiation chez les rats ayant reçu la β.M.E. L'absence de différence au 1er et 2e jour après irradiation, montre que la réduction des acides nucléiques est, pendant ces périodes, identique chez tous les rats irradiés. L'effet protecteur ne paraît donc pas s'exercer à ce stade initial des lésions. L'égalité des valeurs entre animaux témoins et ceux ayant reçu la β.M.E., au 21e jour, s'explique par la réparation totale des lésions à cette période, comme nous l'avons rapporté antérieurement [1].

Ces faits prouvent que la β.M.E. exerce un effet protecteur contre la réduction des acides nucléiques durant la période qui s'étend entre le 4e et le 14e jour après l'irradiation.

Vu la localisation et la signification des acides pentose- et désoxypentose-nucléiques, on peut conclure de nos résultats que les pertes en cytoplasme et la destruction des noyaux, voire des cellules, d'un organe radiosensible tel que la rate, se trouvent notablement réduites par l'injection préventive de la β-mercapto-éthylamine.

PHARMACODYNAMIE. — *Action antivitaminique* K *de l'α-naphtyl-3-hydroxy-4 coumarine*. Note (*) de MM. **Jean Moraux**, **Paul Meunier** et **Charles Mentzer**, présentée par M. Maurice Javillier.

Le greffage en position 3 d'un reste α-naphtyle, confère à la molécule d'hydroxy-4 coumarine des propriétés hypoprothrombinémiantes qui peuvent être neutralisées par une vitamine du groupe K.

Au cours de recherches antérieures, deux d'entre nous ont montré que l'hydroxy-4 coumarine (I), corps dépourvu de propriétés physiologiques, peut être transformé à volonté, soit en substances du groupe des vitamines K (II), soit en antivitamines correspondantes (III). La nature de l'activité que nous pouvons ainsi faire apparaître dépend avant tout du substituant fixé à la place de l'hydrogène en position 3. Le groupement « méthyle » confère à la molécule un léger pouvoir coagulant *in vivo*, alors que d'autres substituants (par exemple R=Cl ou Br ou C_6H_5) engendrent l'action inverse. C'est ainsi que la phényl-3 hydroxy-4 coumarine [(III) : R=C_6H_5] est une antivitamine K faiblement active.

OH OH OH
—CH_3 ← → —R
CO CO CO
O O O

(II) Vitamine K. (I) (Inactif). (III) Antivitamine K.

Dès 1947, deux d'entre nous, en collaboration avec D. Molho ([1]), avaient réussi à exalter les propriétés de ce dernier composé par élimination de l'oxygène hétérocyclique en position 1. Nous venons maintenant de trouver que le remplacement dans l'hydroxy-4 coumarine de l'hydrogène en 3 par un reste α-naphtyle confère à la molécule un pouvoir hypoprothrombinémiant particulièrement prononcé. Ce n'est d'ailleurs pas la première fois qu'on observe, en pharmacodynamie, une augmentation de l'action en passant d'un composé benzénique à son homologue naphtalénique. L'α-naphtyl-3 hydroxy-4 coumarine a été synthétisée par chauffage de l'α-naphtyl-malonate d'éthyle en présence de phénol selon la méthode de G. Urbain et C. Mentzer ([2]). Ses propriétés physico-chimiques ont été récemment décrites ([3]). Vis-à-vis du Lapin,

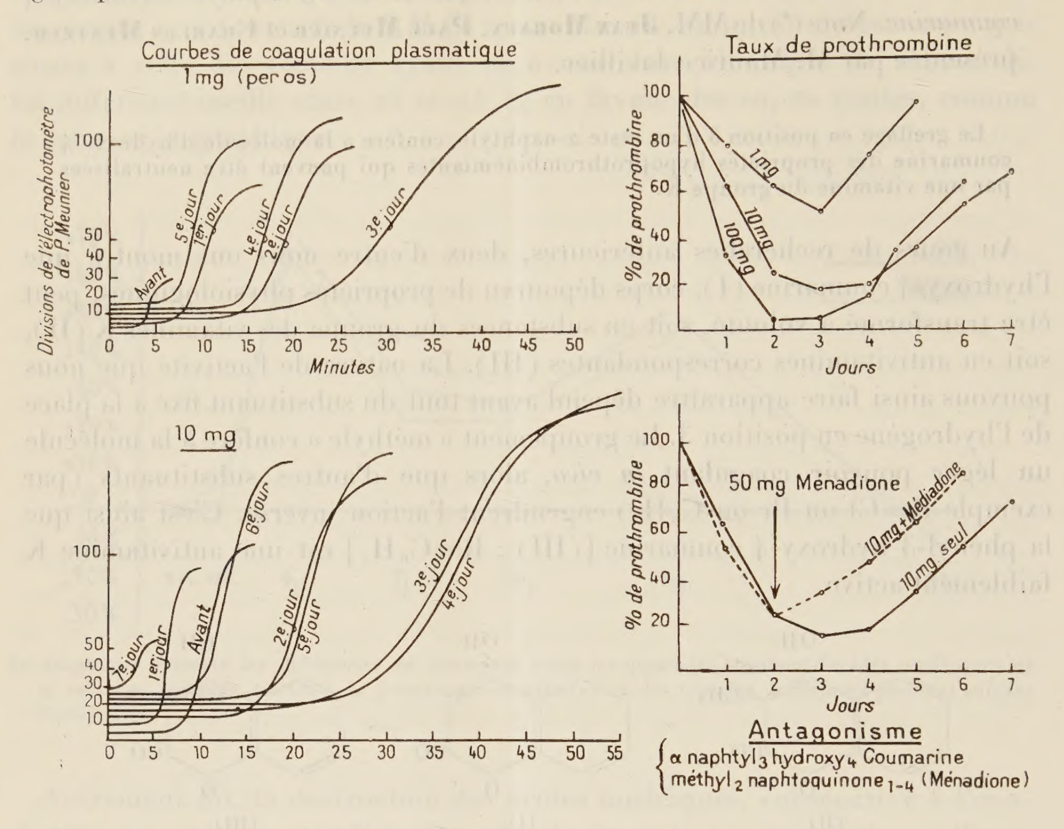
(*) Séance du 4 mai 1953.

([1]) P. Meunier, C. Mentzer et D. Molho, *Comptes rendus*, **224**, 1947, p. 1666.

([2]) *Bull. Soc. Chim.*, 10, (5), 1943, p. 404.

([3]) P. Vercier, D. Molho et C. Mentzer, *Bull. Soc. Chim.*, 17, 1950, p. 1248.

c'est le composé le plus efficace que nous ayons jusqu'ici rencontré, puisqu'il agit à partir de 1 mg/kg, comme le montrent les figures ci-dessous.



Les courbes de coagulation plasmatique ont été obtenues suivant P. Meunier et le taux de prothrombine a été mesuré selon Quick, conformément aux techniques précédemment décrites ([4]). Il y a lieu de noter également que la durée d'action de ce nouveau dérivé peut être raccourcie par la méthyl-2 naphtoquinone-1.4; c'est donc une véritable antivitamine K aussi efficace que la méthylène-3-3'-*bis*-hydroxy-4 coumarine (dicoumarol), mais beaucoup moins toxique, étant donné que, chez le Lapin, une dose de 300 mg ne détermine aucun trouble, alors que 100 mg de dicoumarol provoquent la mort en 48 heures.

L'étude pharmacologique de cette substance fera l'objet d'un mémoire détaillé ([5]).

A 16 h l'Académie se forme en Comité secret.

([4]) P. Meunier, C. Mentzer et Mme Lajudie, *Bull. Soc. chim. biol.*, **29**, 1947, p. 977.

([5]) J. Moraux, P. Meunier et C. Mentzer, *Archives internationales de pharmacodynamie et de thérapie*, 1953 (sous presse).

COMITÉ SECRET.

Sur la proposition de M. **Pierre Jolibois**, Président du Comité National de Chimie, la délégation de la France à **l'Assemblée générale de l'Union internationale de Chimie pure et appliquée**, qui se tiendra à Stockholm, du 29 juillet au 4 août 1953, est ainsi composée : MM. **Pierre Jolibois**, **Gustave Ribaud**, Membres de l'Académie; MM. **Georges Chaudron**, **Raymond Delaby**, **Georges Champetier**, **Paul Laffitte**, **André Borocco**, **Maurice Fréjacques**, **René Perrin**.

La séance est levée à 17 h 5 m.

L. B.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 20 avril 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *André Charrueau*, Sur certains systèmes de transformations :

Page 1529, 7ᵉ ligne en remontant, *au lieu de* $I, I_0, I_1, I_{22}, \ldots, I_n$, *lire* $I, I_0, I_1, I_2, \ldots, I_n$.

(*Comptes rendus* du 27 avril 1953.)

Note présentée le 20 avril 1953, de M. *Mortéza Rassa*, Décomposition thermique du carbonate de thallium monovalent :

Page 1674, 4ᵉ ligne, *au lieu de* au-dessous de 300°, *lire* à partir de 300°.

(*Comptes rendus* du 27 avril 1953.)

Note présentée le même jour, de M. *Jacques Paillard*, Un aspect fonctionnel du système spécifique d'innervation des myofibrilles intrafusoriales, révélé chez l'Homme par électromyographie :

Page 1702, *ajouter* la légende des figures :

Fig. 1. — Dispositif général d'exploration des réflexes par percussion mécanique (M) du tendon d'Achille, et par stimulation (S) du nerf sciatique au creux poplité. Réception électromyographique (R) au niveau du triceps. Contention de la jambe en C_1 et C_2.

Fig. 2. — Quatre exemples d'étude comparée des RT (déflexion simple) et des RE (double déflexion par précession de l'artefact de stimulation) évoquées alternativement à partir du triceps droit. Le trait indique pour chaque tracé la durée de la modification expérimentale : A, légère tension isométrique du triceps droit avec accroissement maintenu des RE, progressivement atténué des RT; en B, abaissement du pied droit avec augmentation considérable des RE et inhibition des RT durant la contraction, puis inhibition commune des RE et des RT à la cessation du mouvement; en C, contraction du triceps gauche avec effets sur les RT seulement; en D, stabilité des RE et augmentation des RT au cours d'une inspiration forcée. Temps en secondes. Amplitude 200 μV.

